Untersuchung eines Ölgasteers

von

KARL WÜRTH.

Preisgekrönte Arbeit.

Untersuchung eines Ölgasteers.

Von der

k. technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

KARL WÜRTH

aus München.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1903.

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp.

AGAD.

MÜNCHEN.

Max Volk, Buch- und Kunstdruckerei.

1904.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule in München ausgeführt. Sie stellt die Bearbeitung der vom Kollegium der chemischen Abteilung dieser Hochschule für das Studienjahr 1902/03 gestellten Preisaufgabe dar, deren Thema lautete:

> Es soll die Zusammensetzung jenes Teeres untersucht werden, welcher bei dem von der K. bayerischen Staats-Eisenbahn-Verwaltung angewendeten Verfahren der Ölgasbereitung gewonnen wird.

Der Arbeit wurde der erste Preis zuerkannt.

Daß mir diese Auszeichnung zuteil wurde, danke ich in erster Linie dem liebenswürdigen Engegenkommen des Herrn Professors Dr. G. Schultz, der mir die Laboratoriumsmittel im reichsten Maße zur Verfügung stellte. Es ist mir ein Bedürfnis, diesem, meinem hochverehrten Lehrer, für das mir stets erwiesene Wohlwollen und für seine wertvollen Ratschläge, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen, sowie Herrn Privatdozenten Dr. G. Rohde für seine freundliche Unterstützung bestens zu danken.

Den Namen „Teer“ führen alle diejenigen Produkte der trockenen Destillation organischer Körper, welche eine ölige, mehr oder weniger dickflüssige, zähe Beschaffenheit und eine braune bis schwarze Farbe haben. Sie besitzen gewöhnlich einen unangenehmen Geruch und mischen sich nicht mit Wasser.

Diese Definition, welche Heppe in Merck's Warenlexikon 1890, Seite 612 gibt, trifft auch auf den Ölgasteer zu. Man versteht darunter allgemein die Produkte der pyrogenen Zersetzung von hochsiedenden Ölen, wie: Naphtadestillaten, Schieferölen, Braunkohlenteerölen.

Sei es nun, daß man dieselben als Nebenprodukt, wie bei der Fabrikation von Ölgas, oder als Hauptprodukt zur Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus verhältnismäßig wertlosen Körpern aliphatischer Natur erzeugt, in beiden Fällen stehen sie qualitativ hinter dem Steinkohlenteer zurück, und bilden immer noch ein für die Technik unbequemes Produkt, das zudem in nicht unbeträchtlicher Menge abfällt, weil sich Ölgas für verschiedene Zwecke durch gewöhnliches Steinkohlengas oder Acetylen nicht ersetzen läßt. Dazu kommt noch, daß die erhaltene Teermenge ziemlich groß ist, unter Umständen bis zu 57% des vergasten Öles. Selbst gute Qualitäten Braunkohlenteeröl der sächsisch-thüringischen Industrie liefern noch 30—40% und mehr. Ähnlich sind die Zahlen bei Schieferöl.

Viele Versuche, die Menge des Teeres zu vermindern, oder dessen Bildung ganz zu vermeiden, ohne die Leuchtkraft des Gases herabzusetzen, sind ergebnislos verlaufen. Als Ausnahme kommt höchstens der Peeble's Prozeß in Betracht, der auf einer fraktionierten Vergasung und der Absorbtion der teerbildenden Produkte durch das einfließende Öl, also in einer Rückleitung derselben in die Retorte beruht.

Die Darstellung des Ölgases erfolgt in der Weise, daß man das zu vergasende Öl langsam in die erhitzten Retorten einfließen läßt, hiebei ist die Temperatur und Konstruktion so zu wählen, daß eine möglichst günstige Ausbeute an gutem Gas erhalten wird und kein unverändertes Öl übergeht.

Der Einfluß, den die genannten Faktoren spielen, ist ein sehr bedeutender, wie sich bei Betrachtung der von W. Young[1]) ermittelten theoretischen Grundlagen zur Ausführung eines, allen Bedingungen der Praxis entsprechenden Ölgasprozesses ergibt. Die Berührung der Öldämpfe mit den heißen Wandungen bewirkt ausnahmslos Zersetzung unter Kokeausscheidung. Die strahlende Hitze dagegen wirkt spaltend auf die komplizierten Kohlenwasserstoffe, läßt aber die Spaltungsprodukte unverändert, so daß also Retorten mit großem Volumen anders wirken, als solche mit kleinerem und auch die Form eine wesentliche Rolle spielt. Eine ähnliche Variation kann durch länger oder weniger lang andauernde Einwirkung der Hitze hervorgerufen werden. Zieht man noch die Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien in Betracht, so erklärt es sich, daß die quantitativen und qualitativen Verhältnisse bedeutenden Schwankungen unterworfen sind. Diesem Umstande schreibt Scheithauer[2]) es zu, daß eine gründliche Untersuchung des Ölgasteeres bis jetzt noch nicht vorgenommen wurde. Die meisten Untersuchungen hatten den Zweck festzustellen, wie groß der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist, die ja den Steinkohlenteer zu einem so wertvollen Produkt machen und geschahen häufig im Anschluß an Versuche, die Menge derselben durch Änderung der Bedingungen zu steigern. Dies war namentlich von Bedeutung für die sächsisch-thüringische Industrie, als ihr im amerikanischen Petroleum eine so mächtige Konkurrenz entstand, und für Rußland, bevor dieses für seine hochsiedenden Petroleumdestillate die gute, gewinnbringende Verwertung als Schmieröle gefunden hatte.

Die erste größere Untersuchung „Über die Zersetzung des Petroleums und des Braunkohlenteeres durch Überhitzen“ wurde

[1]) Gas World 1893, 19, S. 123; Chem. Zeitg. Rep. 1893, S. 241; Journ. of Gaslighting 1893, II. S. 260.

[2]) Scheithauer, Die Fabrikation der Mineralöle, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1895.

durch Letny[1]) ausgeführt, um die Wirkungsweise verschiedener Apparate und Anordnungen zu studieren.

In seiner Abhandlung finden sich 2 Analysen von Ölgasteeren. Den einen von diesen hatte er durch einen Versuch in großem Maßstab gewonnen; dieser hatte ein spez. Gewicht von 1, 207 und lieferte bei der Destillation folgende Fraktionen:

Wasser . . .	2,3 %	
bis 90° . . .	4,6 %	hauptsächlich Benzol
90—140° . . .	5,2 %	(Toluol und Homologe)
140–200° . .	1,8 %	
200—270° . .	26,9 %	Naphtalin und unver-
270—340° . . .	8,6 %	ändertes Petroleum
über 340° . .	27,58 %	
Pech . . .	20,6 %	
	97,58 %	

In den über 340° siedenden Produkten fand Letny 2,7 % rohes Phenantren und 4,34 % rohes Anthracen. Die bis 250° übergehenden Anteile wurden nach Entfernung der Naphtalinkrystalle mit Natronlauge und mit Schwefelsäure behandelt. Es ergab sich die Anwesenheit von Spuren von Phenol.

Durch Abkühlen der Gase entstand eine Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,904, die aus Benzol, Toluol, Xylol, Cumol und Naphtalin bestand.

Die Versuche im kleinen ergaben einen Teer, der in der Hauptsache Benzol und dessen Homologe enthielt, in dem aber auch Amylen, Hexylen und Heptylen durch die Oxydation zu Fettsäuren nachgewiesen werden konnten.

Lissenko[2]) der sich nach Letny mit dieser Frage beschäftigte, führte die Zersetzung von Petroleumrückständen durch Leiten der Dämpfe über glühende Kohlen aus. In dem erhaltenen Teer konstatierte er ebenfalls das Vorhandensein aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Veranlaßt durch eine vom Berliner Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes im Jahre 1877 gestellte Preisaufgabe folgte nun eine ganze Reihe von Untersuchungen.

---

[1]) Letny. Dingl 1878, 229, 353; B. 1877, 10, 412.

[2]) Dingl, 1878, 227, 78.

Liebermann und Burg[1]) prüften ausser Braunkohlenteeröl und Petroleum auch Steinkohlenteeröl und Vulkanöl auf das Verhalten in der Glühhitze. Sie beschränkten sich hauptsächlich darauf, das Vorhandensein von Benzol, Toluol und Anthracen zu konstatieren, wiesen jedoch auch Naphtalin und Chrysen in einigen ihrer Teere nach. Die quantitative Zusammensetzung der Produkte aus Braun- und aus Steinkohlenteerölen stimmte fast überein; beide enthielten ca. 4% Benzol mit Toluol und etwa 0,9% Rohanthracen.

Salzmann und Wichelhaus[2]) studierten die Zersetzung von Braunkohlenteeröl in der Glühhitze und fanden in einem nach dem Verfahren von Lissenko hergestellten Teer 4% unter 120° siedendes, nitrierbares Öl. Sie erwähnen das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen, die zwischen 50 und 80° siedeten und sich durch Oxydation zu homologen Fettsäuren als Olefine erwiesen.

Im Anschluß an obige Arbeiten berichtet Atterberg[3]) über die pyrogene Zersetzung des Holzteeres. Ein aus diesem dargestelltes Produkt lieferte durch Fraktionieren 7% Benzol und Toluol; daneben waren Naphtalin, Anthracen und wenig Phenole vorhanden. In einem bei niedrigerer Temperatur gewonnenen Produkt fand Atterberg einen um 58° siedenden, leicht polymerisierbaren Kohlenwasserstoff, etwa 10% Toluol mit wenig Benzol, zwischen 190 und 220° siedende Phenole, wenig Phenylsäure, (Carbolsäure) kein Naphtalin, aber 0,3% Anthracen.

Versuche, durch pyrogene Zersetzung von Petroleumrückständen aromatische Kohlenwasserstoffe zu erhalten, wurden in Lunge's Laboratorium im Jahre 1879 angestellt.[4]) Es konnte die Anwesenheit von Benzol, Toluol, Naphtalin und Anthracen in dem erhaltenen Teer nachgewiesen werden. Die ersten Versuche, den bei der fabrikmäßigen Gewinnung von Leuchtgas aus Petroleumrückständen abfallenden Teer durch Destillation zu verarbeiten, hat nach Rudnew[5]) Lomann, Techniker der Fabrik in Kasan, ausgeführt, scheint sie jedoch nicht veröffentlicht zu haben. Neben

[1]) Ber. 1878, XI. 723.

[2]) Ber. 1878, XI. 802 und 1431.

[3]) Ber. 1878, XI. 1222.

[4]) Lunge-Köhler. Die Industrie des Steinkohlenteers etc., Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn 1900, S. 129.

[5]) Dingl, 239, S. 72 (1880).

Benzol und Toluol konnte er geringe Mengen anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe nachweisen.

Die fabrikmäßige Aufarbeitung wurde bald von der Kasaner Gasfabrik eingeführt, denn schon 1880 waren auf der Provinzial-Gewerbeausstellung in Kasan Ölgasteerprodukte ausgestellt.

Man verarbeitete dort mit Wasser vermischtes Petroleum und gewann jährlich 13—16 t Teer. Dieser enthielt, wie W. Rudnew[1]) festgestellt hat, 10—12% Benzin und Benzol. Mit ersterem Namen bezeichnet der Autor ein Produkt vom spez. Gewicht 0,870 (19,5°), das sich vollständig nitrieren ließ und

64,6% von 80—100° und

26,9% von 100—120° siedende Anteile enthielt. Das Benzol hatte ein spez. Gew. von 0,875 (19°) und destillierte zu 94% zwischen 80 und 100°. Ueber die höher siedenden Kohlenwasserstoffe gibt Rudnew folgende Aufschlüsse. Zwischen 150 und 200° stieg die Temperatur ziemlich rasch, langsamer von 200 bis 270°; in dieser Fraktion war ziemlich viel Naphtalin — bis zu 5% des Teers — vorhanden. Von 270 bis 350° stieg die Temperatur fast augenblicklich. Über 350° ging ein dickes, grüngefärbtes Öl über, aus dem sich beim Stehen feste Produkte in großer Menge abschieden, die in der Hauptsache Anthracen waren. Die technische Gewinnung dieser Produkte wurde jedoch damals nicht ausgeführt.

Phenole waren nur in Spuren vorhanden.

Liebermann[2]) berichtet über den auf den Werken der Gebrüder Nobel in Baku aus Petroleumrückständen fabrikmäßig gewonnenen Teer.

Das Rohbenzol fiel hier in einer Menge von 17% an, war jedoch minderwertig, denn es enthielt nur 4 - 5% reinen Benzols und Toluols. Selbst die zwischen 80 und 85° siedende Fraktion war zu Nitrobenzolgewinnung unbrauchbar. Dagegen war das Naphtalin rein und das Anthracen (25—35%ig) gab ganz gutes Alizarin. Krämer, der sich ebenfalls mit diesem Problem beschäftigte, bemerkt im Anschlusse an diese Arbeit, daß die Aufarbeitung der Naphtarückstände noch immer nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen sei.

---

[1]) Dingl, 239, S 72 (1880).

[2]) Dingl, 246, S. 429 (1882).

Beim Zersetzen von Petroleumrückständen mit einem Nobel'schen Regenerativ-Ofen wurden, wie Redwood[1]) mitteilt, 30—40 % Teer mit 15—17 % 50 %igem Benzol gewonnen. Der nach Abtreiben desselben verbleibende Rückstand gab bei abermaliger trockener Destillation 70 % Teer mit 7—8 % 50 %igem Benzol, 16 % Naphtalin 2—3 % 30 %iges Anthracen und 25 % Pech.

Ein Verfahren, Naphta und Naphtarückstände auf Benzol, Anthracen und Naphtalin zu verarbeiten, ließ Nikiforoff[2]) 1886 in England patentieren. Da er 8 Jahre später noch ein russisches und 1895 ein deutsches Patent darauf nahm, kann man schließen, daß es seinen Zweck erfüllte. Bei dieser Metode wird das Material bei hoher Temperatur fraktioniert zersetzt und durch Drosselung der Gase ein höherer Druck erzeugt. Die Benzolausbeute ist ca. 12—15 % (S. P. 80 - 135°), daneben entstehen Naphtalin und Anthracen (0,5 %). Hlawatay[3]) erzielte nach einem anderen Verfahren ebenfalls einen an aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen Petroleumgasteer.

De Boissieu[4]) teilt Resultate der Untersuchung eines aus Naphtarückständen (Masut) gewonnenen Produkts mit, das 12 bis 15 % aromatische Kohlenwasserstoffe enthält. Das durch Kondensieren in schweren Ölen erhaltene Rohbenzol lieferte 8,04 Teile Benzol, 2,57 Teile Toluol und 1,05 Teile Xylol.

Ein nach dem Verfahren von Dworkowitsch[5]) gewonnener Teer konnte durch Destillation in folgende Produkte zerlegt werden:

32,4 % Benzol
41,1 % leichtes Öl
0,14 % Anthracen
11,00 % Schmieröl
11,00 % Pech.

Der als Nebenprodukt der Bereitung von Ölgas aus Braunkohlenteeröl anfallende Teer gibt nach einer Siedeanalyse von

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 49.
[2]) Engl. Patent 10957, 1886; Russ. P. 290, 1894; D. R. P. 85884, 1895.
[3]) D. R. P. 51533; Chem. Ind. 1891, S. 69.
[4]) Chem. Zeitung 1893, S. 70.
[5]) Journ. of Gaslighting 1893, II. 1083; Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, 404; Journ. f. Gasbel. und Wasservers. 1894, 10.

Scheithauer[1]) folgende Fraktionen:

70—110	bis	150°	5—10%
150	„	200°	5—10%
200	„	250°	20%
250	„	350°	20%
über 300			30%
Rückst. und Verlust			10%

Die Anwesenheit von Benzol in den Produkten der pyrogenen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen ist schon lange bekannt. Es sei nur daran erinnert, daß es von Faraday[2]) im Jahre 1825 in der durch Komprimieren von Ölgas erhaltenen Flüssigkeit entdeckt worden ist. Scheithauer[3]), Pryce[4]), Macadam[5]) und Lewes[6]) weisen auf den hohen Gehalt, des aus Ölgasteer gewonnenen Rohbenzols an Olefinen und Acetylenen, neben geringen Mengen Paraffin-Kohlenwasserstoffen hin.

Die Beobachtung einiger Forscher, daß Benzol in geringerer Menge vorhanden sei, als Toluol, während andere das Gegenteil behaupten, erklärt sich vielleicht daraus, daß je nach Umständen ein größerer oder kleinerer Teil des ersteren mit dem Gas flüchtig ist. Deshalb ist auch das Hydrocarbon, d. i. die Flüssigkeit, die sich beim Komprimieren von Ölgas auf 8—10 at abscheidet, sehr reich an Benzol, und enthält nach meinen eigenen Untersuchungen und denen von Bunte[7]), Etard und Lambert[8]) und anderen bis 70% und mehr. Dies entspricht bei einer Ausbeute von 50 kg Teer und 50 cbm Gas aus 100 kg Öl und einer Hydrocarbonmenge von 7 kg pro 100 cbm Gas etwa 5—6 Teil Benzol auf 100 Teil Teer.

Der Gehalt an Naphtalin beträgt gewöhnlich 3 - 4%. Anthracen ist in manchen Teeren gar nicht vorhanden, in manchen finden sich nur 0,06 bis 0,1%. Der höchste Gehalt unter 30 Teerproben

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Faraday: On New Compound of Carbon and Hydrogen etc. Phylosophical Transactions 1825.

[3]) Loc. cit.

[4]) Journ. f. Gasbel. und Wasservers. 1893, S. 497.

[5]) Journ. of Gaslighting 1893, S. 400.

[6]) Journ. of Gaslighting 1893, S. 629.

[7]) Journ. f. Gasbel. und Wasservers. 1893, S. 448.

[8]) Compt. rend. 112, p 495; Ber. 1891, Ref. 656.

wurde von Scheithauer mit 0,65% bestimmt. Aus der Beschaffenheit des durch Oxydation mit Chromsäure gewonnenen Anthrachinons glaubt Lunge[1]) auf einen Gehalt von Methylanthracen schließen zu müssen. Schließlich wird noch auf den hohen Gehalt an suspendiertem Kohlenstoff und auf das Fehlen von sauren und basischen Bestandteilen hingewiesen.

Ausser den oben erwähnten technisch wichtigen Versuchen wurden verschiedene in rein wissenschaftlichem Interesse gemacht, indem Körper von bekannter Zusammensetzung der Einwirkung der Glühhitze unterworfen wurden.

Hier zu erwähnen sind vor allem die Versuche Berthelots[2]), welcher auf diese Weise Benzol, Toluol, Styrol, Xylol und Steinkohlencumol für sich oder gemischt mit Gasen behandelte.

Besonderes Interesse beansprucht auch die Untersuchung von G. Schultz[3]) über die Zersetzung des Terpentinöls in der Glühhitze, umsomehr als sich dort auch nähere Angaben über die Art des Nachweises der einzelnen Individuen finden und somit ein ungefähres Schema gegeben ist, wie man eine derartige Analyse etwa durchführen kann.

Es konnten in diesem Teer, Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Phenantren, Anthracen und Methylanthracen nachgewiesen werden.

Fast alle genannten Untersuchungen geben jedoch nur approximative Angaben und dürfen als technische Analysen bezeichnet werden. Die einzige umfangreiche wissenschaftliche Arbeit, die im Zusammenhang über die Zersetzung und die Bildung von Kohlenwasserstoffen durch hohe Temperatur aufgrund einer Untersuchung der Nebenprodukte der Gasgewinnung aus Petroleum (nach dem Verfahren von Pintsch) berichtet, ist meines Wissens die von Armstrong und Miller[4]). Chronologisch wäre ihre Erwähnung schon früher nötig gewesen, denn sie fällt in das Jahr 1886, aber ihre Ausführung fordert eine gesonderte Betrachtung.

Das von Armstrong und Miller zur Analyse gebrachte Produkt läßt sich weder als Compressionsöl, noch als Ölgasteer

---

[1]) Lunge-Köhler, Steinkohlenteer, S. 128.

[2]) C. r. (1866) 62, p. 905, 947; 63, p 788, 834; Ann. (1866) 139, S. 272; (1867) 142 S 251; Ann. chim. (1866) (4) 9, p 453; (1867) (4) 12, p 1 ff.; (1869) (4) 16, p. 143 ff.

[3]) B. (1876) 9, S. 548.

[4]) Journ. Chem. Soc. 1886, 49, p 74; Chem. News 51. p 307.

nach heutigen Begriffen definieren. Für ersteres ist der Gehalt an hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, für letzteres der an niedriger siedenden zu hoch. Wahrscheinlich lag in dem untersuchten Produkt das Wasserdampfdestillat eines Abfallstoffes der Petroleumgasgewinnung vor, das Naphtalin in großer Menge und noch über 260° siedende Kohlenwasserstoffe enthielt.

Zum Nachweis der Olefine wurden die leichten Öle mit 4%iger Permanganatlösung oxydiert und die erhaltenen Fettsäuren durch die Calciumsalze bestimmt. Höhere Olefine als Heptylen waren nicht nachzuweisen, dagegen wurden aus höheren Fraktionen Oxydationsprodukte aromatischer Natur erhalten, jedoch nicht weiter untersucht.

Wahre Acetylenverbindungen waren nicht vorhanden, dagegen konnten Glieder der Reihe C_nH_{2n-2} mit 2 doppelten Bindungen isoliert werden.

Zur Prüfung auf die sonstigen Kohlenwasserstoffe wurden die ungesättigten mit Schwefelsäure 3:1 bzw. 4:1 polymerisiert, die nicht angegriffenen mit Wasserdampf übergetrieben.

Diese wurden dann mit concentrierter und schließlich rauchender Schwefelsäure behandelt. Ein kleiner Teil blieb ungelöst, in der Fraktion 105—130° waren es 0,3%; die chemische Zusammensetzung und das spez. Gewicht erwiesen die Anwesenheit von Naphtenen neben geringen Mengen Paraffinen. Größer, aber nicht quantitativ bestimmt, war der Gehalt an von Schwefelsäure nicht angreifbaren Kohlenwasserstoffen in den hochsiedenden Anteilen [1]).

Durch Hydrolyse der Sulfosäuren wurden schließlich die

[1]) Mit Bezugnahme auf frühere Arbeiten Armstrong's berichtet S. P. Sadtler (Vortrag über die Gewinnung des Teers etc., gehalten zu Philadelphia, deutsch von G. Bornemann, Leipzig, Quandt & Händel, 1886) über die merkwürdige Zusammensetzung des Ölgasteers. Vermutlich stützt er sich auf die gleiche Abhandlung (Journ. Soc. Chem. Ind 1884, S. 462), wie Lunge (loc. cit, S. 49), welcher schreibt: „Ganz verschieden hiervon (vom Compressionsöl) ist der aus dem Ölgase vor seiner Aufsammlung im Gasbehälter sich absetzende Teer, welcher etwa 5 Gallonen (22,7 l) auf 1000 Cubikfuss ausmacht; er enthält weder saure noch basische Bestandteile und wenig oder keine Benzolkohlenwasserstoffe, sondern meist nur unzersetzte Petroleumkohlenwasserstoffe".

Diese interessante Tatsache steht jedoch im Widerspruch mit allen mir bekannt gewordenen Untersuchungen.

aromatischen Kohlenwasserstoffe frei gemacht und Benzol, Toluol, die Xylole, Mesitylen, Pseudocumol und Naphtalin nachgewiesen, Diphenyl fand sich in der Fraktion 250—260° nicht vor. Auch mißlang der Nachweis von anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit höherem Siedepunkt als Naphtalin.

Außer dieser Untersuchungsmethode sind bei der großen Ähnlichkeit des Ölgasteeres mit Steinkohlenteer die Abhandlungen von Bedeutung, die über den Nachweis der Bestandteile desselben berichten. Da indessen über diesen Gegenstand eine außerordentlich umfangreiche Literatur existiert, die noch durch die Arbeiten über die aromatischen Bestandteile des Petroleums und der Druckdestillate von Ölen und die Untersuchungen von Kohlenwasserstoffgemengen, wie Erdöl, Schiefer- und Braunkohlenteeröl vermehrt ist, so würde es zu weit führen, alle diese Arbeiten hier zu erwähnen, und ich werde mich daher darauf beschränken, dieselben an einschlägigen Stellen zu zitieren.

Allgemeines über die Methoden zur Untersuchung von Teeren.

Für meine Untersuchung stand mir wohl ein von der kgl. Staatseisenbahn gelieferter, aus Braunkohlenteer gewonnener Teer zur Verfügung. Die Verarbeitung einer größeren Menge desselben wäre jedoch besonders wegen des Wassergehalts und mangels geeigneter Einrichtungen eine so schwierige und zeitraubende gewesen, daß ich es für zweckmäßiger hielt, mir schon destillierte Produkte durch Bezug aus der Teerfabrik zu Pasing [1]) wohin die Staatseisenbahn ihren Ölgasteer liefert, zu verschaffen.

Ich erwarb deren 2, ein Leichtöl und den nach Abtreiben desselben verbliebenen Rückstand, sowie eine Probe des Teers, aus dem diese Produkte gewonnen waren. Bei der Verarbeitung von 10000 kg Ölgasteer hatten sich folgende Mengen ergeben:

Wasser	400 kg	. . . .	4%
Leichtöl	1500 „	. . . .	15%
Rückstand	8100 „	. . . .	81%
			100%

Das Leichtöl stellte eine schwach flourescierende, braungefärbte, leichtbewegliche, schwach phenolartig riechende Flüssigkeit dar, deren spez. Gewicht 0,937 ist.

Der Rückstand war dickflüssig, schwarz gefärbt und zeigte wenig ausgeprägten Geruch nach Teer.

Das spez. Gewicht wurde nach der Methode von Lunge bestimmt; es betrug 1,166.

Bevor ich das Leichtöl einer weiteren Untersuchung unterwarf, entfernte ich Phenole und andere Körper saurer Natur durch Schütteln mit starker Natronlauge, was ich so oft mit frischer Lauge wiederholte, bis ein Phenolgehalt in der alkalischen Lösung

[1]) Es sei mir gestattet, Herrn Dr. Böttcher, dem Direktor dieser Fabrik, an dieser Stelle für die Lieferung, sowie für die Mitteilung der Zahlen meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

nicht mehr nachzuweisen war. Dann behandelte ich das Leichtöl mit verdünnter Schwefelsäure, um Bestandteile basischer Natur zu beseitigen. Auch hier verfuhr ich ähnlich und erhielt schließlich ein nur aus neutralen Körpern bestehendes Öl.

Saure und basische Körper sind im Ölgasteer nur in unbeträchtlicher Menge enthalten. Daß erstere vorhanden sind und sein müssen, geht schon daraus hervor, daß das zur Vergasung angewandte Öl nicht frei von sauerstoffhaltigen Körpern ist. Es wird zwar, um die Qualität der Gasöle zu erhöhen, eine Entfernung durch Waschen mit Lauge bewirkt, aber trotzdem enthalten selbst gute Gasöle der sächsisch-thüringischen Industrie bis zu 1% Kreosot.

Auch die Analysen des Ölgases zeigen, daß es, wenn auch viel weniger als Steinkohlengas, doch immer noch beachtenswerte Quantitäten Sauerstoff und Stickstoff, frei und in gebundenem Zustand enthält; nur Gas aus Schieferöl enthält keinen Stickstoff.

Zur Trennung der neutralen Öle in einzelne Körperklassen sind mir wirklich zuverläßige Gruppenreagenzien, die eine Scheidung ohne teilweise Zerstörung von vorhandenen Körpern gestatten, nicht bekannt. Schwefelsäure verschiedener Concentration kann wohl dazu dienen, ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation oder Überführung in Ätherschwefelsäuren zu entfernen, doch sind die bei diesen Operationen sich abspielenden Prozesse so komplizierter Natur, daß durch weitere Verarbeitung und Untersuchung der entstandenen, meist harzigen Körper, zuverläßige Rückschlüsse auf die Natur der ursprünglich vorhandenen Substanzen nur in seltenen Fällen gemacht werden können.

Es fehlt zwar nicht an Versuchen, den Mechanismus der Schwefelsäurewäsche aufzuklären, die auch insofern nicht ergebnislos ausfielen, als die Einwirkung der Schwefelsäure auf einzelne Substanzen, z. B. Juden, Cumaron und Styrol bekannt ist. Eine Verallgemeinerung dieser Resultate ist jedoch ausgeschlossen.

Die ganze Ölmenge mit Schwefelsäure in der Weise zu behandeln, daß auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe vollständig in Form ihrer Sulfosäuren gelöst und dann aus diesen durch Erhitzen im Autoklaven oder durch Wasserdampfdestillation wieder regeneriert werden, würde wohl die Möglichkeit geben, die Benzolderivate rein zu erhalten. Eine Garantie dafür, daß man so wirklich die ursprünglich vorhandenen Kohlenwasserstoffe wieder gewinnt,

hat man jedoch höchstens bei den niedriger siedenden, denn es liegt jedenfalls keine unbedingte Notwendigkeit vor, daß nur Pentamethylbenzol und Durol ein so merkwürdiges Verhalten gegen concentrierte Schwefelsäure zeigen, indem ersteres bei dieser Behandlung in die Sulfosäure des Tetramethylbenzols und in Hexamethylbenzol übergeht, letzteres beim Erwärmen mit concentrierter Schwefelsäure auf 100° in Hexamethylbenzol und die Sulfosäuren von Pseudocumol, Prehnitol und Isoxylol.

Andererseits glaubte ich wegen des hohen Gehaltes des Ölgasteeres an ungesättigten Verbindungen gerade auf diese Rücksicht nehmen zu müssen, denn sie sind es, die denselben als ein lästiges Nebenprodukt so lange erscheinen lassen, bis es gelingt, sie nutzbringend zu verwerten.

Am Zweckmäßigsten erschien es mir unter diesen Umständen von einer Anwendung von Chemikalien vorläufig abzusehen und das Material zunächst durch fraktionierte Destillation soweit weit wie möglich zu zerlegen.

Das Flüssigkeitsgemisch, das der Teer und das Leichtöl darstellen, ist seiner physikalischen Beschaffenheit nach geeignet, durch fraktionierte Destillation in mehr oder weniger reine Bestandteile zerlegt zu werden, die sich innerhalb Temperaturgrenzen ansammeln, welche ihrem Siedepunkt entsprechen. Ausnahmen sind der Schwefelkohlenstoff [1]) und nach Jackson und Young [2]) Hexan, die mit Benzol durch Fraktionieren nicht trennbare Gemenge bilden. Ob ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit gesättigten oder aromatischen Gemische bilden, die von der Regel abweichen, indem sie ein Maximum des Dampfdrucks besitzen, oder sich ähnlich verhalten wie Ameisensäure und Wasser, die ein Gemenge bilden, das bei höherer Temperatur siedet als jeder der beiden Bestandteile, ist mir nicht bekannt und könnte jedenfalls nur durch sorgfältige Versuche ermittelt werden. Eine interessante Beobachtung, die vielleicht auf derartigen abnormen Verhältnissen beruhen könnte, hat Heusler [3]) gemacht. Er fand nämlich, daß der Siedepunkt der aus Braunkohlenteeröl erhaltenen Fraktionen durch Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe stets abnimmt.

[1]) Brown. J. Chem. Soc. 1880, 37, S. 49.
[2]) J. Chem. Soc. 1898, S. 922.
[3]) B. 25, S. 1665.

Ich ging von dem Gedanken aus, daß durch sorgfältige Fraktionierung von 2 zu 2° bei bestimmten Siedepunkten Anhäufungen von Flüssigkeit und Änderung des spez. Gewichts eintreten müssen, die auf das Vorhandensein von chemischen Individuen schließen lassen.

Nun sind die Ansichten über den Wert einer solchen mühsamen Arbeit zwar sehr geteilte, und nicht nur in der Technik scheint dieselbe wenig Anhänger zu haben, sondern auch in wissenschaftlichen Arbeiten, wie z. B. denen von Heusler [1]) und seinen Schülern wird bezweifelt. daß man so eine erfolgreiche Trennung erzielen kann

Da aber Markownikoff [2]), Mabery [3]), Poni [4]) und Andere auf diese Weise die Bestandteile des Petroleums in großer Reinheit erhielten und sie in diesem Zustand leicht und mit großer Sicherheit bestimmen konnten, entschloß ich mich, dieses Verfahren anzuwenden.

Ein Haupterfordernis zur Durchführung einer solchen fraktionierten Destillation ist ein gut funktionierender Apparat, und solche stehen heutzutage auch dem Chemiker im Laboratorium in großer Zahl zur Verfügung, wenn sie auch nicht die Wirkung der Rektifizierkolonnen und Dephlegmatoren der Technik erreichen, die besonders für die neueren Destillieraufsätze als Vorbilder dienten.

Um über die zu wählende Konstruktion eine Entscheidung zu treffen, war es notwendig, die existierenden Formen zu vergleichen und die Bedingungen zu ermitteln, welche erfüllt sein müssen, um ein günstiges Resultat zu erzielen. Hiebei kamen mir einige mehr oder minder ausführliche Arbeiten zu statten, deren Verwendung allerdings nur zu oft dadurch erschwert war, daß die Autoren von ganz verschiedenen Gesichtspunkten ausgingen, meist nur eine kleine Zahl von Apparaten in den Kreis ihrer Betrachtung zogen, und sehr oft auch abweichende Versuchsbedingungen einhielten.

Brown [5]) verglich gelegentlich seiner Untersuchung über

[1]) loc. cit; Nefgen Inaug. Dissert. Bonn 1897, Gärtner Inaug. Dissert. Göttingen 1898.

[2]) Ann. 301, 158.

[3]) Amer. Chem. J. 1901, 253.

[4]) Analele Academici romane 23, 3, C 1900, II. 452.

[5]) J. Chem. Soc. 1880, 37, 49.

die Theorie der fraktionierten Destillation einige Apparate, doch scheint seine Arbeit wenig Beachtung gefunden zu haben.

Einige Jahre später erschien die Abhandlung von Kreis[1]). Dieser vergleicht die damals bekannten Siedeaufsätze, indem er eine Mischung von 25 gr Benzol und 25 gr Toluol mit diesen der fraktionierenden Destillation unterwarf.

Er fand hiebei, daß man bei einmaliger Destillation mit einem Linnemann'schen Aufsatz, der Hempel'schen Röhre, oder dem Le Bel-Henninger'schen Apparat dasselbe Resultat erreicht, wie durch 12 malige aus einem Kolben ohne Aufsatz, oder bei 6 maliger Destillation mit einer 2- oder 4-Kugel Wurtz'schen Röhre, oder einer glatten Röhre, die ausgenommen an den Enden, den gleichen Durchmesser, wie deren Kugeln besitzt.

Hiebei ist nun zunächst auffallend, daß eine Wurtz'sche Röhre mit 4 Kugeln nicht besser wirken soll, als eine mit 2. Ebensowenig sind die Ergebnisse erklärlich, die Kreis bei der Destillation mit dem Kolben ohne Aufsatz erhielt. Der Theorie entsprechend, sowie nach meinen eigenen Versuchen und zahlreichen Versuchen anderer, unter denen besonders die von Young[2]) und von Anderlini und Salvadori[3]) bemerkenswert sind, werden bei der wiederholten Destillation eines Gemisches von 2 Flüssigkeiten die höchste und niedrigste Fraktion fortwährend größer und auch bei den meisten Destillationen von Kreis ist dies der Fall. Bei der zweiten Destillation aus dem Kolben ohne Aufsatz fällt dagegen die Menge der Toluolfraktion (108—111°) von 17 ccm auf 3 ccm.

Schließlich sei auf noch ein drittes eigentümliches Versuchsergebnis von Kreis hingewiesen.

Aus einer Arbeit von S. Young[4]) geht hervor, daß die Bestimmung der prozentuellen Zusammensetzung von Mischungen homologer Substanzen möglich ist, wenn durch wiederholte Destillation das schließlich konstant bleibende Gewicht des unterhalb der mittleren Siedetemperatur der beiden Bestandteile übergehenden Destillats festgestellt wird. Dasselbe entspricht nahezu vollständig dem wirklichen Gehalt an der niedriger siedenden Komponente.

---

[1]) Ann. 1884, 224, S. 259.
[2]) J. Chem. Soc. 1899, 75, II., S. 679.
[3]) Gaz. 1895, 25, S. 1.
[4]) C. 1901, S. 356.

Bei der Destillation eines Gemenges von gleichen Teilen Benzol und Toluol gehen demnach bis 95,6° ca. 50% über. Diese Beobachtung fand ich ebenfalls durch eigene Versuche, sowie besonders auch durch die oben erwähnten Arbeiten von Young und Anderlini und Salvadori bestätigt.

Die Kreis'schen Zahlen schwanken dagegen zwischen 44,2% und 65,8% für die unter 95,6° destillierende Menge. Fragt man sich nun nach den Gründen der von Kreis erhaltenen Ergebnisse, die man merkwürdiger Weise in sonst zuverlässigen Werken heute noch kritiklos abgedruckt findet, so liegt wohl am nächsten anzunehmen, daß er die Destillation sehr unregelmäßig, bald rasch und bald langsam durchführte. Auf den bedeutenden Einfluß der Destillationsgeschwindigkeit haben schon Lunge[1]) und Claudon[2]) hingewiesen. Ersterer, als er die verschiedenen Verfahren der fraktionierten Destillation zur Wertbestimmung von chemischen Produkten untersuchte, letzterer, als er Untersuchungen über die Zweckmäßigkeit des Winssinger'schen Destillier-Aufsatzes anstellte.

Kürzere Notizen über die Wirksamkeit von Siedeaufsätzen finden sich von da ab häufiger, meist im Anschluß an die Beschreibung neuer Apparate, deren Zahl immer wächst.

Ausführlicher und kritisch einwandfrei sind aber erst die Arbeiten von Anderlini und Salvadori[3]); diese stellten Versuche an mit den Apparaten von Glinsky, Le Bel-Henninger, Anderlini, Hempel u. a., Untersuchungen, die aber im Ausland so gut wie gar nicht bekannt wurden. Noch brauchbarer für die Beurteilung von Destillieraufsätzen sind die Resultate von Young[4]), weil die Bedingungen bei den 47 Destillationen, die er mit 20 verschiedenen Formen durchführte, genau angegeben sind. Als Flüssigkeit diente ein Gemisch von gleichen Teilen reinen Benzols und Toluols, und zwar bei den meisten Versuchen 50 gr. Er destillierte so, daß pro 1 Sek. 1 Tropfen überging, die Fraktionen wurden in Temperaturintervallen von 3,0—3,1° aufgefangen; nur nahe dem Siedepunkt des Toluols wurden diese reduziert auf

[1]) Chem. Ind. 1884, S. 150.
[2]) Bull. soc. chim. 1884, 42, S. 613.
[3]) G. 1895, 25, S. 1.
[4]) J. Chem. Soc. 1899, 75, S. 679.

2,4 und 0,6°, weil einer Gesetzmäßigkeit entsprechend, der höher siedende von 2 Bestandteilen einer Mischung leichter und schärfer getrennt werden kann, als der leichter flüchtige.

Ferner ist für jeden Destillieraufsatz angegeben die Höhe und die ungefähre innere Oberfläche, außerdem das Gewicht von Dampf und kondensierter Flüssigkeit, die am Schlusse der Destillation im Apparat blieben, was wichtig zu wissen ist, wenn sehr kleine Substanzmengen fraktioniert werden sollen.

Ein sehr interessantes Bild erhält man dadurch, daß man die Resultate der Destillation durch Kurven darstellt, indem man entweder die innerhalb gleicher Temperaturintervalle übergegangenen Mengen, oder die bis zur Temperatur bei der die Vorlage gewechselt wurde, abdestillierte Menge aufträgt. Im ersten Fall zeigt sich das Abnehmen der Zwischenfraktionen durch eine Einsenkung, im zweiten dadurch, daß sich der Verlauf der Kurve der Vertikalen nähert. Diese graphische Darstellung hat auch den Vorteil der größeren Übersichtlichkeit, nur lassen sich leider nicht alle Vor- und Nachteile eines Siedeaufsatzes durch sie zum Ausdruck bringen.

Wie schon erwähnt, wird man verschiedene Apparate wählen, je nachdem es sich um größere oder kleinere Versuchsquantitäten handelt. Die einen eignen sich besser, wenn man aus einem Rohprodukt ein Individuum herausfraktionieren will, wie das bei Spiritus- oder Benzolraffinerie geschieht, die anderen, wenn eine Mischung in Fraktionen von bestimmten Siedepunktsintervallen zu zerlegen ist, wie dies bei meiner Untersuchung der Fall ist. Niedriger siedende Flüssigkeiten erfordern andere Apparate, als höher siedende. Bei Flüssigkeiten, die Metalle angreifen, müssen diese ausgeschlossen werden und schließlich spielen auch die Bequemlichkeit der Handhabung, die Zerbrechlichkeit und der Kostenpunkt eine große Rolle.

Man wird den einen oder andern Apparat vorziehen, je nachdem die Siedepunktsdifferenzen groß oder klein sind; man wird bei quantitativen Bestimmungen eine öftere Wiederholung der Destillation zu umgehen suchen, wegen der unvermeidlichen Verluste durch Verdunsten und beim Umgießen, die selbst bei größter Vorsicht bei einmaliger Destillation einer Benzol-Toluolmischung über 1% ausmachen. Zu berücksichtigen ist auch, daß bei hohen Destillier-Aufsätzen der Druck, und damit die Temperatur im

Kolben erhöht wird, was bei leicht zersetzlichen Substanzen Störungen hervorrufen kann. Enthalten die Flüssigkeiten feste Körper in Lösung, die leichter flüchtig sind, als die übrigen Bestandteile, so kann bei einigen Apparaten ein Verstopfen eintreten.

Je nach Art der zu destillierenden Flüssigkeit wird noch manches beachtet werden müssen; wenn es sich um Versuche im Großen handelt, auch noch Wärmeaufwand und Kühlwassermenge.

Hierüber hat Hausbrand (siehe unten) sehr interessante Untersuchungen angestellt, in einer Arbeit, die ausserordentlich viel enthält, was auch bei Beurteilung von Laboratoriumsapparaten von großem Werte ist.

Unter Voraussetzung der Richtigkeit des Gesetzes, das Brown [1]) auf grund von Versuchen mit binären Gemischen aufstellte, und Barell, Thomas und Young [2]) durch Versuche mit ternären Gemischen bestätigt fanden, ist das Verhältnis der Gewichtsmengen der beiden Bestandteile eines Dampfes proportional dem Verhältnis der Gewichtsmengen der mit ihm in Berührung befindlichen Flüssigkeit, so daß also ein Gleichgewichtszustand herrscht, der ausgedrückt wird durch die Formel

$$\frac{d\,x}{d\,y} = C\,\frac{x}{y}$$, wobei d x und d y die Gewichtsmengen im Dampf, x und y die der Flüssigkeit sind und C eine von der Natur der Flüssigkeit abhängende Constante darstellt.

Dieser Gleichgewichtszustand kann hervorgerufen werden, indem man entweder aus dem Flüssigkeitsgemisch G. d x + d y verdampft, oder aus dem Dampfgewicht G x + y niederschlägt.

Hausbrand [3]) kommt zu dem Schluß, daß es zweckmäßiger ist, dafür zu sorgen, daß die aufsteigenden Dämpfe mit dem zurückfließenden Condensat in möglichst intensive Berührung kommen, um an diese Schwersiedendes abzugeben, und Leichtflüchtiges aufzunehmen, was er durch Aufkochungen zu erreichen sucht. Dagegen hält er es für unmöglich durch Dephlegmation allein eine Scheidung durchzuführen, er wendet deshalb nur 1 Dephlegmator an, um die nötige Menge Rücklauf zu erhalten, verwirft die

[1]) Trans. Chem. Soc. 1879, S. 550; 1880, S. 49 u. 304; 1881, S. 517.

[2]) Phil. Mag. (5) 37, 8 (1894).

[3]) E. Hausbrand. Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate etc. Julius Springer, Berlin 1893

oft zwischen den Colonnenböden angebrachten Condensatoren und sucht sogar die Abkühlung der Colonne durch Isolierung zu verhindern. Der gesamte Rücklauf aus dem Condensator soll auf den obersten Colonnenboden geleitet werden, da er am reichsten an leichtsiedenden Bestandteilen ist.

Die Apparate zur fraktionierten Destillation.

Die Laboratoriumsapparate lassen sich nach folgenden Gesichtspunkten gruppieren:

1. Der Weg der Dämpfe wird verlängert oder auf andere Weise die condensierende Wirkung erhöht. Die Flüssigkeit fließt den gleichen Weg zurück, den der Dampf gehen muß (z. B. Wurtz'sche Röhre).
2. Der Rückfluß wird zum Teil verhindert, bzw. verlangsamt durch Anwendung von Glaskugeln, Drahtnetz etc. (Linnemann, Hempel).
3. Man bewirkt ein kontinuierliches Rückfließen durch geeignet angebrachte Röhrchen, nähert sich also in der Konstruktion den Colonnen der Technik (Le Bel-Henninger).
4. Man arbeitet nur mit Dephlegmation und entzieht die Flüssigkeit möglichst der Berührung mit den Dämpfen. (Norton und Otten).
5. Die Dämpfe werden durch eine auf konstante Temperatur erhitzte Röhre geleitet, so daß der leichtflüchtige Teil noch dampfförmig bleibt, der hochsiedende sich dagegen verdichtet. (Ekenberg).

Viele Apparate stellen Kombinationen von 2 oder mehr der obengenannten Prinzipien dar, was die Beurteilung oft sehr erschwert. Dazu kommt noch, daß Apparate der Gruppe 4 und 5 in den Untersuchungen von Young und von Anderlini und Salvadori nicht in gebührender Weise berücksichtigt werden.

Der einfachste Destillieraufsatz ist die gerade, glatte Röhre, unvollkommen deshalb, weil die kondensierte Flüssigkeit zu rasch abfließt, um mit den Dämpfen gut in Berührung zu kommen und die kühlende Wirkung sich nur in der äußersten Dampfschicht geltend macht. Die Wirksamkeit hängt natürlich ab von der Weite und zwar sind enge und weite besser, als solche von mittlerem

Durchmesser, während sie mit der Höhe, wie bei allen Destillieraufsätzen zunimmt. Eine Verbesserung kann nun in 2 Richtungen erfolgen. Entweder man vergrößert die kühlende Oberfläche, was am einfachsten in den Wurtz'schen [1]) Kugelaufsätzen geschieht, oder man vermindert die Rückflußgeschwindigkeit des Condensats, womit meist eine Vergrößerung der Berührungsfläche zwischen Dampf und Flüßigkeit verbunden ist. Dies läßt sich auf verschiedene Weise erreichen. Es ist ganz natürlich, daß schon eine Neigung der Röhre einen günstigen Einfluß ausüben muß, doch erhält man so einen unhandlichen Apparat, der aber dadurch bequem wird, daß man die Röhre im Zickzack (Hart [2]) oder spiralförmig biegt, (Schloesing [3]) Berlemont-Lebel [4]). Dazu kommt noch, daß sich infolge der Windungen die Dämpfe intensiver mischen, ein Vorteil, den Young [5]) dadurch ausnützt, daß er in eine gerade Röhre einen Glasstab einsetzt, der in bestimmten Abständen zu Scheiben gestaucht ist. Versieht man die Röhren mit Einschnürungen zwischen den Scheiben, so wird zwar die Wirksamkeit etwas erhöht, die Handlichkeit dagegen wegen der erschwerten Reinigung erheblich verringert.

Durch Young wurde auch die Wurtz'sche Röhre verbessert und zwar dadurch, daß er die Kugeln oben eindrückte und ihnen eine birnförmige Gestalt gab. Die sehr beträchtliche Steigerung der Wirksamkeit ist darauf zurückzuführen, daß das herabfließende Condensat sehr gut in Berührung mit den Dämpfen kommt und insbesondere die Rückflußgeschwindigkeit unten nicht grösser ist, als oben.

Bei den letztgenannten Apparaten spielt die teilweise Verdampfung des Condensats schon eine größere Rolle. Der erste, der dies auszunützen verstand, war Linnemann [6]), in dem er in die Wurtz'sche Röhre Drahtkörbchen einsetzte. Infolge der Oberflächenspannung, sammelt sich in diesen Flüssigkeit an, die natürlich in sehr ausgiebige Berührung mit den aufsteigenden Dämpfen kommt, sodaß sie den größten Teil der in ihr enthaltenen leicht-

[1]) Ann. Chim. 1854, 42, S. 129.
[2]) Amer. Chem. J. 6. Nr. 3; Fres. 24 (1885) S. 78.
[3]) Dict. de Wurtz, suppl. II., S. 664.
[4]) Bull. 1895. III. Serie XIII. S. 4.
[5]) loc. cit.
[6]) Ann. 1871. 160. S. 195.

siedenden Anteile abgeben und anderseits hochsiedendes aufnehmen kann.

Ein Übelstand dieser Anordnung ist es jedoch, daß sich nach einiger Zeit Flüssigkeit in den Körbchen ansammelt. Dies wird zwar von Kreis (loc. cit) für vorteilhaft erklärt, doch erscheint mir ein kontinuierlicher Vorgang zweckmäßiger, besonders dann, wenn es sich, wie bei meiner Destillation darum handelt, ein Gemisch in Fraktionen von bestimmten Siedepunktsintervallen zu trennen Selbst dann, wenn aus einem Rohprodukt ein Körper herausfraktioniert werden soll, dessen Siedepunkt schon bekannt ist, wird es schwer sein, zu vermeiden, daß grössere Mengen der höhersiedenden Anteile, die sich fortwährend im Aufsatz anreichern, mitgerissen werden. Jedenfalls erfordert der Apparat eine sorgfältige Beaufsichtigung und Regulierung der Wärmezufuhr zum Destillierkolben.

Den gleichen Mangel zeigt der Hempel'sche [1]) Destillieraufsatz, die mit Glaskugeln gefüllte Röhre. Die Wirkung beruht ebenfalls auf der Vergrösserung der Berührungsfläche zwischen condensierter Flüssigkeit und Dampf.

Statt mit Glasperlen füllt Monnet [2]) seine Röhre mit Metallgranalien, Glas- oder Quarzstücken, je nach Art der Flüssigkeit.

Glinsky [3]) verbesserte den Linnemann'schen Aufsatz, indem er für Rückleitung der condensierten Flüssigkeit sorgte. Er führt von der oberen Kugel ein Rohr nach unten, sodaß das Condensat direkt in den Kolben fließt. Als unnötige Komplikation sind die Kapillarröhrchen zu betrachten, da sich in dem syphonartig wirkenden Rohre gleich bei Beginn der Destillation ein Flüssigkeitsventil bildet, das ein Aufsteigen von Dämpfen durch dieses ausschließt.

Eine Modifikation, bei der sich das Abflußrohr im Innern des Aufsatzes befindet, hat Belohoubeck [4]) angegeben. Er läßt die oben trichterförmig erweiterte Röhre in eine Kapillare enden, statt sie U-förmig umzubiegen.

Beide Apparate sind dadurch gekennzeichnet, daß die in den Destillierkolben zurückfließende Flüssigkeit aus einer oberen Kugel

[1]) Fres. 1881. 20. S. 502.
[2]) Bull. 1895, III. Serie XIII. S. 108.
[3]) Journ. russ. 1875. VI. S. 312. Ann. 175. S. 381.
[4]) Fres. 20 (1881) S. 517.

stammt, also reicher an leichtsiedenden Bestandteilen sein muß, als die über den darunter befindlichen Drahtnetzen.

Diese Apparate nähern sich nun schon den in der Technik angewandten Sieb- und Kapselkolonnen. Besonders geschieht dies aber in den Apparaten von Le Bel-Henninger[1]) und Brown. Ersterer besteht aus einem Linnemann'schen Aufsatz, mit meist 2—4 Kugeln, und seitlich so angeschmolzenen U-förmig gebogenen Röhrchen, daß das sich auf den Drahtkörbchen ansammelnde Condensat stets auf das darunter befindliche geleitet wird, so daß es dort Gelegenheit hat, Leichtsiedendes abzugeben und Hochsiedendes aufzunehmen. Der Abschluß zwischen den Kugeln wird in neuerer Zeit, statt durch Drahtnetze ähnlich wie bei Glinsky'schen Apparaten durch Glaskugeln bewirkt. Das Einsetzen der Drahtgeflechte ist mitunter schwierig, wenn der Glasbläser den Durchmesser der Verbindungsröhren nicht richtig wählt; es kommt häufig vor, daß die mittleren Verengungen weiter sind, als die obere und untere, sodaß die Drahtkörbchen nicht festhalten.

Der Brown'sche[2]) Aufsatz unterscheidet sich im Prinzip vom Le Bel-Henninger, wie der Belohoubek'sche vom Glinsky'schen, denn auch bei ihm sind die Abflußröhrchen im Innern der Röhre. Er wurde anscheinend wenig beachtet, bis Young[3]) eine verbesserte Konstruktion einführte, die darin besteht, daß die Netze aus Platin gemacht und eingeschmolzen, die Ableitungsröhrchen aus Glas hergestellt sind, während Brown Messing anwandte und das Festhalten durch Korkringe bewirkte.

Anderlinis[4]) Apparat zeigt wohl eine andere Form, wirkt aber wie die beiden zuletzt beschriebenen. Er besteht aus einer Schlangenröhre, deren einzelne Gänge durch Röhrchen verbunden sind. An einigen Stellen sind Drahtnetze eingeschmolzen, um das Condensat zu stauen und als Waschflüssigkeit zu benutzen. Durch vergleichende Destillationen verschiedener Flüssigkeitsgemische haben Anderlini und Salvadori[5]) die Überlegenheit des Aufsatzes bewiesen. Er leidet jedoch daran, daß er leicht zerbrechlich und unbequem zu reinigen ist.

[1]) Ber. 1874., 7.. S. 1084.
[2]) Journ. Chem. Soc. 1880., 37., S., 49; Fres. 1881, 20., S. 399.
[3]) Chem. News 1895., 71., S. 177.
[4]) Chem. Z. 9, S. 941.
[5]) Gaz. 1895., 25., S 1.

Der Apparat von Barillot[1]) ist durch seine komplizierte Konstruktion gekennzeichnet, die durch eine bessere Wirkung wohl kaum ausgeglichen wird. Beim Rückleiten werden stets 2 Siebböden übersprungen und dadurch die ungünstigen Bedingungen des Glinsky'schen Aufsatses erreicht. Otto's[2]) Apparat beruht auf den gleichen Grundsätzen wie der von Mendelejeff[3]) zur Fraktionierung des Erdöls von Baku benutzte. Dieser war aus mehreren Kolben durch Verbinden mit Glasröhren derart zusammengesetzt, daß die Dämpfe jedesmal auf den Boden des nächstfolgenden geleitet und durch die condensierte Flüssigkeit gewaschen wurden. In etwas variierter, einfacher Form empfiehlt Weigert[4]) diese Konstruktion zur Trennung von Alkohol und Äther.

Otto stellt seinen Apparat ganz aus Glas her und sorgt durch passend angebrachte Röhrchen für Rückfluß des Condensats, was allerdings eine zweckmäßige Neuerung ist.[5])

Ein sehr praktischer Destillier- bezw. Rektifizierapparat, besonders für Verarbeitung größerer Mengen wurde von Claudon und Morin[6]) konstruiert. Es ist eine Metallcolonne mit Siebböden.

In den letzgenannten Apparaten ist die zur richtigen Funktionierung nötige Flüssigkeitsmenge ziemlich beträchtlich, besonders wenn dieselben in größeren Dimensionen ausgeführt sind. Ihre Anwendbarkeit ist deshalb ausgeschlossen, wenn kleine Substanzmengen vorliegen. Diesen Fall hat Young[7]) in seinem „Evaporator"-Aufsatz berücksichtigt. Durch geeignet geformte Einsätze wird die Berührung zwischen den Dämpfen und dem auf die Temperatur derselben erwärmten Condensat möglichst vergrössert, ohne daß irgendwo ein Flüssigkeitsabschluß nötig wäre. Zudem ist der Apparat ganz aus Glas hergestellt und wird wohl nur die schwierige und damit kostspielige Herstellung seiner allgemeinen Einführung hinderlich sein.

[1]) Bull. 1894, I. Serie XI., 929.
[2]) ibid. S. 197.
[3]) Ber. 16. S. 1225.
[4]) Fres 23, (1884) S. 365.
[5]) Vergl, die Apparate von Cochius (Preisliste Dr. Geissler, Bonn, Nachtrag 1900.)
[6]) Bull. 48, S. 804; Fres. 1892., 31., S. 299. Vergl. Lunge und von Kéler, Z. ang. Ch. 1894., S. 637.
[7]) loc. cit.

Im folgenden sei eine Anzahl von Apparaten beschrieben, deren Wirkung nur auf dem Prinzip der Dephlegmation beruht.

Der bekannteste dürfte wohl der von Norton und Otten[1]) sein. Er besteht meist aus drei verschmolzenen Kugeltrichtern, deren Stil durch eine Kapillare gebildet ist. Seitlich angebrachte Röhren leiten die Dämpfe. Die große Kugeloberffäche ermöglicht eine intensive Abkühlung; die verdichtete Flüssigkeit fließt durch die Kapillare zurück, ohne, wenn man das aus der obersten Kugel stammende Condensat im Auge hat, noch einmal Gelegenheit gehabt zu haben, etwas von ihrem ziemlich beträchtlichen Gehalt an leicht siedenden Anteilen abgeben zu können, und die bereits erfolgte Scheidung wird wieder aufgehoben durch Vermischung der condensierten Flüßigkeit mit dem Kolbeninhalt.

Einfacher, allerdings nicht so vollkommen, erreicht Hart[2]) seinen Zweck. Er setzt in eine weite Röhre kleine Glastrichter ein, deren Stiel U-förmig gebogen ist. Die Dämpfe condensieren sich zum Teil an der Röhrenwand, zum Teil an den Trichtern; das an diesen entstehende Condensat wird direkt in den Kolben geleitet. Die verhältnismäßig günstige Wirkung wird jedenfalls durch die Drosselung der Dämpfe zwischen Trichterwand und Wandung erreicht, wie dies bei Young's Scheibenstab-Aufsatz (Disc-and-Road) geschieht. Das Auftreten von wirbelnden Bewegungen kann nur günstig wirken, weshalb man diese nach D. R. P. 143445[3]) in der Technik durch Gebrauch von Gascentrifugen oder ähnlichen Vorrichtungen erzeugt.

Volney's[4]) Apparat unterscheidet sich von dem Norton-Otten'schen nur dadurch, daß bei ihm die Röhrchen für die Dämpfe innen, die zur Rückleitung der verdichteten Flüssigkeit dagegen sich außen befinden.

Greiner und Friedrichs[5]) messen ebenfalls der Verdichtung eines Teils der Dämpfe durch Kühlung einen besonderen Wert bei und schmelzen deshalb eine Glasröhre so in einen Glinsky'schen Aufsatz ein, daß diese, oben und unten offen, als Kamin wirken kann.

---

[1]) Amer. Chem. J. 1888, 10, S 62; Chem. Z. Rep. 1888, S. 73.
[2]) J. of Analytical Chemistry. 1889. III. S. 39; Chem. Z. 1889, Rep. S. 93.
[3]) Chem. Z. 1903, R. 236.
[4]) J. Am. Ch. Soc. 16, S. 159; Fres. 33 (1896) S. 680.
[5]) Fres. 30, S. 17.

Einen kleinen Aufsatz, der sich besonders für Destillation aus Reagenscylindern eignet, hat Brooks[1]) konstruiert.

Bei den Apparaten von Tscherniac[2]), Koninck, Gartenmeister[3]) und Hopkins[4]) ist der Hauptwert darauf gelegt, bei rascher Destillation ein Überschleudern von Flüssigkeit zu vermeiden, wenn auch ihre Zweckmäßigkeit als Destillieraufsätze erwähnt wird. Sie finden vielfach als Condenswasserabscheider Anwendung.

Sehr gute Erfolge scheint man durch Anwendung von auf konstante Temperatur erhitzten Destillieraufsätzen, Dephlegmatoren im wahren Sinn des Wortes erzielt zu haben, doch sind sie nicht allgemein eingeführt, was seinen Grund in der mühsamen, zeitraubenden Bedienung, Beaufsichtigung und Regulierung hat.

Schon Warren[5]) verwendet dieses Prinzip indem er Kupferschlangen in Ölbädern erwärmte. Brown[6]) konstruierte seinen Apparat in der Weise, daß er den Destillieraufsatz mit einem Mantel umgab, durch den er Dämpfe, womöglich der Flüssigkeit leitete, die abgeschieden werden sollte. Da dies aber nicht immer möglich ist, reguliert er die Temperatur durch Änderung des Druckes, doch bedingt dies zweifellos eine große Komplikation. Einfacher bewirkt dies Ekenberg[7]) dadurch, daß er eine Glasschlange in einem Luftbad nnter Benutzung eines elelektromagnetischen Thermoregulators auf konstanter Temperatur hält. Seine Resultate sind auffallend günstige. Er destillierte Terpentinöl und erhielt in 2 unabhängigen Versuchen folgende Ergebnisse:

bis 130°	2,13%	2,09%
bei 135°, 140°, 145°, 150°,	0,00%	0,00%
bei 156,25° — 157° .	88,28%	87,94%
bei 160° — 165° .	0,0 %	0,0 %
bei 168° — 168,5° .	1,50%	2,04%
bei 175°, 180°, 190°, .	0,0 %	0,0 %
bei 190° nicht Flüchtiges	7,27%	6,99%
Destillationsverlust .	0,82%	0,94%

[1]) Chem. News 1894, Nr. 1825, S. 239.
[2]) Dict. de Wurtz suppl.. S. 597.
[3]) Chem. Ztg. 22, S. 282.
[4]) J. Am. Ch. Soc. 18., S. 227, Fres. 37, S. 449.
[5]) J. pr. Ch. 97, 1866, S. 50. Sillim. Amer. Journ. (2) 40, S. 79.
[6]) J. Chem. Soc. 1880, 37, S. 49.
[7]) Chem. Ztg. 1892, S. 958.

Zu dieser Gruppe dürfte auch der Aufsatz von Winssinger[1]) gerechnet werden. In ein weites Rohr ist eine Vorrichtung eingesetzt, durch die Kühlwasser fließt, so langsam jedoch, daß das abfließende die Temperatur des Dampfes hat.

Eigenartig ist der Apparat von Wollny[2]) für den die Bezeichnung Destillieraufsatz nur teilweise paßt. Er unterscheidet sich von allen anderen dadurch, daß die zu destillierende Flüssigkeit nicht im ganzen, sondern tropfenweise auf die Temperatur erhitzt wird, bei welcher der zu gewinnende Anteil übergeht. Zu diesem Zweck läßt er die Flüssigkeit in die Mitte einer vertikalen Röhre einfließen, die innen mit einem Drahtnetz verkleidet und von einem Dampfmantel umgeben ist. Die konstante Temperatur wird in gleicher Weise wie bei dem Brown'schen Aufsatz erreicht. Der obere Teil der Röhre wirkt auch ähnlich wie dieser.

Schließlich sei noch auf die große Zahl von Kombinationen hingewiesen, die meist aus 2 der im Vorhergehenden beschriebenen Apparaten, zusammengesetzt sind.

Bei einer Prüfung des Winssinger'schen Aufsatzes fand Claudon[3]), daß sich dieser verbessern läßt, indem man das Kühlrohr mit Draht oder Drahtnetz umwickelt, eine besondere gute Wirkung aber dadurch erreicht, daß man ihn als Aufsatz auf einen Le Bel-Henninger'schen benützt.

Rempel[4]) empfiehlt als Kombination des Winssinger'schen Apparates mit der Hempel'schen Röhre, eine solche, die mit einem Glasmantel umgeben ist, durch den man einen langsamen Strom Wasser leitet.

A. Verlberg[5]) beschreibt einen Apparat, mit dem er vorzügliche Resultate bei Trennung niedrigsiedender Flüssigkeiten erzielte, es ist dies eine Kombination einer Hempel'schen Säule mit aufgesetztem als Depplegmator wirkenden Schlangenrohr.

Young und Thomas[6]) benutzten für die Trennung von Pentan und Jsopentan durch fraktionierte Destillation eine Vereinigung

---

[1]) B. 1883, 16, S. 2640.

[2]) Fres. 1885, 24. S. 203.

[3]) Bull. 1884, 42, S. 613.

[4]) Chem. Ztg. 1886, S. 371.

[5]) Oefversigt at kongl. Vetensk skad. Förhandl 1903, I. 33. Chem. Ztg. Rep. 1903, 221.

[6]) J. Chem. Soc. 1897, 71, S. 440.

des Young'schen Aufsatz mit einem auf konstante Temperatur erhitzten Schlangenrohr; zwischen beide war noch ein kurzer dephlegmierend wirkender Kühler eingesetzt. Der Erfolg war ein sehr günstiger.

Bei meinen eigenen Arbeiten konnte ich die im Vorhergehenden niedergelegten Erfahrungen und Betrachtungen noch nicht im vollen Maße benutzen. Den Gedanken, eine derartige umfassende Zusammenstellung von Destillieraufsätzen zu machen und ihre Zweckmäßigkeit und Anwendbarkeit kritisch zu prüfen, hatte ich aufgegriffen, als ich einsah, daß die in den einschlägigen Sammelwerken angeführte vergleichende Kreis'sche Arbeit [1]) Unrichtigkeiten enthält und die empfohlenen Apparate so mannigfach verbessert wurden. Schon die Konstatierung der Tatsache, daß sich viele Chemiker bemühten, neue Destillieraufsätze zu konstruieren, mußte darauf hinweisen, daß das Problem der fraktionierten Destillation im kleinen Maßstab unter Anwendung von Siedeaufsätzen keineswegs als gelöst betrachtet werden kann, besonders deswegen, weil wie ich oben gezeigt, die Berücksichtigung ausserordentlich vieler Faktoren von Fall zu Fall nötig ist.

Experimenteller Teil.

Verarbeitung des Leichtöls.

Da das rohe Leichtöl innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen (80—280 °) siedet, so war es zweckmäßig, es zunächst in einige Unterfraktionen zu zerlegen.

Ich ging deshalb folgendermaßen vor:

20 l von Phenolen und Basen befreites Leichtöl wurden zuerst aus einem Blechkanister unter Anwendung von Wasserdampf destilliert. Hiebei gingen ziemlich große Mengen eines farblosen bis gelbgefärbten Öles über; schließlich schied sich beim Erkalten eine weiße, krystallinische Substanz aus. Da auch die Menge der

[1]) Die Young'sche vergleichende Untersuchung war mir lange entgangen, denn sie ist im Centralblatt nur den Titel nach angeführt und in diesem ist „stillhead" (= Destillier-Aufsatz) mit Destillierkolben übersetzt.

Destillate sehr gering wurde, unterbrach ich zu dieser Zeit die Destillation. Der Rückstand erstarrte zu einer braunen, bröcklichen, mit Öl vermischten Masse. Die Destillate wurden nun im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und durch trockene Filter gegossen, um sie möglichst von Feuchtigkeit zu befreien. Die Anwendung der üblichen Trocknungsmittel vermied ich, da nach Markownikoff[1]) Substanzen basischer Natur und gewisse Salze z. B. Chlorcalium, die oxydierende Wirkung der Luft begünstigen. Natrium glaubte ich nicht anwenden zu dürfen, denn bei einem Probeversuch hatte ich beobachtet, daß sich das blanke Metall bald mit einer gelbbraunen harzigen Masse schon in der Kälte und noch mehr in der Wärme überzog. Eine Bestätigung meiner Ansicht fand ich später in Dammer's Handbuch der chemischen Technologie[2]), dort wird Natrium sogar als Mittel zur Entfernung der olefinischen Körper empfohlen.

Zur Destillation der niedriger siedenden Anteile bediente ich mich einer Blechflasche mit einem kleinen Glinsky'schen Aufsatze. Die Flüssigkeit begann erst weit über 90° zu sieden. Die Destillate wurden in Fraktionen von 10 zu 10° bis 170° aufgefangen, der Rest vorläufig beiseite gestellt.

Die Fraktionierung wurde unter Anwendung von ca. 70 cm hohen Aufsätzen, Combinationen verschiedener Systeme wiederholt. Die ersten Anteile gingen nunmehr schon bei 80° über. Zur Rektifikation verwendete ich einen etwa 2 m hohen Apparat, bestehend aus einer 17 mm weiten Glasröhre mit 30 sternförmigen Einsätzen aus Aluminiumblech und Glas, in die ich mittelst Kork eine Kahlbaum'sche Röhre eingesetzt hatte, um die Temperatur des Dampfes möglichst exakt bestimmen zu können. Als Siedegefäß benutzte ich zu den letzten Destillationen kupferne Flaschen. Die Destillation wurde ziemlich langsam durchgeführt, sodaß etwa pro Sekunde 2 Tropfen übergingen. Der Erfolg war ein ganz auffallender. So ging aus einem Gemenge, das vorher zwischen 80 und 90° destillierte, ein großer Teil zwischen 78 und 79° über, ungefähr 300 g sogar innerhalb 0,1° (78,2°). Diese Temperatur entspricht bei dem Barometerstand von 711 mm, wie er während der Destillation herrschte, dem Siedepunkte reinen Benzols.

[1]) Ann. 301. S. 158.
[2]) Band IV., S. 466.

Ein starkes Anwachsen der Fraktionen zeigte sich wieder bei 108—109°, und dann folgte ein Abnehmen. Als die Temperatur über 130° stieg, wirkte die Abkühlung durch die Außenluft so intensiv, daß sich die ganze Röhre mit Flüssigkeit anfüllte. Eine weitere Anwendung des hohen Destillationsapparates war somit ausgeschlossen. Die Destillation wurde nunmehr mit einem ca. 1 m hohen Aufsatz fortgesetzt, einer Kombination eines Le Bel-Henninger'schen und eines Young'schen Aufsatzes mit der Kahlbaum'schen Siederöhre. Auch hier war das Resultat wieder ein ähnliches; eine auffallende Anschwellung bei 134—140°, dann eine allmähliche Abnahme.

Die über 170° siedenden Anteile wurden mit dem bei der Destillation aus der Blechflasche gebliebenen Öl vereinigt, aus einem kleinen Kupferkessel destilliert und in Fraktionen von 5 zu 5° aufgefangen. Hiebei zeigte sich, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil der zwischen 160—170° siedenden Anteile zurückgehalten worden war. Die zwischen 170—200° destillierenden Produkte waren farblose bis schwach gelbliche Öle, die sich jedoch beim Stehen bald dunkler färbten. Dies ließ darauf schließen, daß hier wenig beständige Verbindungen vorhanden sind, so daß jedenfalls besondere Vorsicht bei der Weiterverarbeitung nötig war.

Wie aus den Untersuchungen von Engler und Jezioransky[1]) hervorgeht, genügt schon mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler, also etwas über den Siedepunkt, um gewisse hochsiedende Kohlenwasserstoffe (S. P. 200—300°) zu zersetzen, sodaß durch die Destillation solcher Öle bei gewöhnlichem Druck eine ganz bedeutende Änderung der Zusammensetzung erfolgen kann. Ich hielt es deshalb für das Beste, die über 170° siedenden Öle unter vermindertem Luftdruck zu destillieren, um womöglich auch bei diesen ähnliche Anreicherungen bei bestimmten Siedepunkten zu erzielen, wie bei den niedrigersiedenden Fraktionen.

Die günstigen Erfolge bei Anwendung von Siedeaufsätzen bei Destillationen unter gewöhnlichem Druck ließen es vorteilhaft erscheinen, diese auch bei der Vakuumdestillation zu benützen. Die Bedingungen für eine Trennung hochsiedender und leichtflüchtiger Bestandteile sind bei dieser an und für sich günstiger,

[1]) B. 30, S. 2911.

denn die dephlegmierende Wirkung durch die Abgabe von Wärme an die umgebende Luft ist bedeutend stärker In den meisten Fällen benutzt man deshalb nur die gewöhnlichen Destillierkolben.

Die Anwendung von Fraktionsaufsätzen für die Destillation im Vakuum ist noch verhältnismäßig wenig bekannt. Nur wenige Literaturangaben standen mir zur Verfügung. So arbeitete Mabery[1]) mit einem Hempel'schen Aufsatz, den Michael[2]) schon 1887 benutzte und neuerdings verbesserte. Dieser empfiehlt nämlich[3]) den Hals des Ladenburg'schen Kolbens, der kugelförmige Erweiterungen nach Art der Wurtz'schen Röhre hat, mit Glasperlen zu füllen. Zugleich weist er darauf hin, daß dieser Kolben auch ohne Füllung schon sehr gute Resultate gibt. Hirschel[4]) stellte Versuche darüber an, welche Anordnung der Hempel'schen Säule sich für die Vakuumdestillation am günstigsten erweist. Über die Anwendung der Schlangenröhre findet sich eine Notiz bei Berlemot[5]). Endlich sei noch erwähnt, daß Ekenberg[6]) seinen Apparat auch für die Destillation unter verminderten Druck empfiehlt.

Nach meinen Erfahrungen sind wegen der bedeutenden Mengen von Condensationsflüssigkeit, die sich bei einigermaßen hohen Aufsätzen in diesen bilden, nur wenige der für die Destillation bei gewöhnlichem Druck geeigneten Apparate auch für die unter vermindertem Druck brauchbar. So erwies sich z. B. ein Le Bel-Henninger Aufsatz als nicht verwendbar, da die kondensierte Flüssigkeit nicht vollständig durch die seitlichen Röhrchen zurückfließen konnte, und ausserdem die großen Blasen, wie sie bekanntlich bei der Vakuumdestillation auftreten, die Kugeln derart erfüllten, daß von einer Trennung kaum eine Rede sein konnte. Als einfachstes Mittel zur Verminderung der Wärmeabgabe war die Isolierung mit Baumwolle (Watte) anzusehen, aber dies genügte nicht. Ich prüfte nun die Wirkung einer ruhenden Luftschicht und bediente mich hiebei des Young'schen Aufsatzes

---

[1]) Am. Chem. J. 1901, S. 253.
[2]) Am. Chem. J. 9, S. 122.
[3]) B. 34, S. 4058.
[4]) Österr. Chemiker Zeitung 3, S. 517, C. 00, II, 1193.
[5]) Bull. 1895, XIII, S. 4.
[6]) Chem. Zeitg. 1892. S. 958.

den man, seiner einfachen Form wegen, sehr bequem mit einem Glasmantel umgeben kann. Da ich auch auf diese Weise nicht zum Ziel kam, steigerte ich die Isolierungsfähigkeit dadurch, daß ich den Mantel mit der Wasserluftpumpe evakuierte. Dieser Raum diente zugleich als Vakuumreservoir. Aber schon bei einer Siedetemperatur von 57° bei 15 mm erwies sich diese Anordnung bei Anwendung einer längeren Kolonne als vollkommen unzureichend, da sich die Flüssigkeit in der Röhre staute.

Bekanntlich läßt sich der beste Schutz gegen Wärmeverlust durch Anwendung von vollständig evakuierten Gefäßen erzielen, wie dies bei den Devar'schen und Weinhold'schen Flaschen zum Aufbewahren flüssiger Luft geschieht. Dieses Prinzip versuchte ich nunmehr in folgender Weise anzuwenden: Eine dünnwandige Röhre wurde in einen Glasmantel eingeschmolzen, und der Zwischenraum bis auf das Vakuum des Kathodenlichts, also einen Druck von Bruchteilen von 1 mm ausgepumpt. In die Innenröhre wurden mit Glaskugeln gefüllte Einsätze aus Draht gebracht. Wegen der Schwierigkeiten, die die Anfertigung dieses Apparates machte, und die darin bestanden, daß die dünnwandige innere Röhre mit dem Mantel so verschmolzen werden mußte, daß auch bei höheren Temperaturen ein Zerspringen ausgeschlossen war, verzögerte sich die Fertigstellung derselben. Um keine Zeit zu verlieren, versuchte ich daher die Anwendung des auf konstante Temperatur erhitzten Aufsatzes, und benutzte dazu eine Construktion, die der von Young und Thomas[1]) für die Destillation unter gewöhnlichem Druck angegebenen ähnlich ist. Die günstigen Erfahrungen, die ich mit demselben machte, veranlaßten mich, ihn für die Destillation der zwischen 170 und 200° siedenden Anteile des Leichtöls zu verwenden. Hiebei mußte ich jedoch bald die Wahrnehmung machen, daß die Fraktionierung sehr abhängig davon war, ob der Luftdruck während der Operation konstant blieb. Dies war bei Anwendung von Wasserluftpumpen nicht erreichbar, denn wenn nur ein Hahn der Wasserleitung geöffnet wurde, war eine deutliche Schwankung zu beobachten. Vorläufig war ich deshalb genötigt, alle Anteile nochmals bei gewöhnlichem Luftdruck unter Anwendung des Kahlbaum'schen Siedeaufsatzes zu destillieren, um Fraktionen von gleichen Siedepunkten vereinigen zu können.

[1]) Vergl. S. 32.

Die Resultate der fraktionierten Destillation finden sich in nachstehender Tabelle verzeichnet. Die Vorlagen wurden fast durchweg von 2 zu 2° gewechselt und Ausnahmen nur dort gemacht, wo dies den Umständen nach geboten schien, z. B. nahe dem Siedepunkte des Benzols und Toluols, wo Intervalle von nur 1° eingehalten wurden.

Aus den angegebenen Zahlen läßt sich schon sehr gut die Anhäufung bei verschiedenen Siedepunkten konstatieren. Viel auffälliger ist dies jedoch dann, wenn man die Ergebnisse der Destillation graphisch darstellt. Dies kann geschehen, indem man dieselben in ein Coordinatensystem so einträgt, daß die Abcissen die Gewichtsmengen, die Ordinaten die Temperaturgrade bilden. An dem mehr oder minder horizontalen Verlauf der Kurve erkennt man dann, ob eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge bei der entsprechenden Temperatur überging. Ein anderer Weg ist der, daß man auf die Abscissen-Achse die Temperaturen, auf die Ordinaten-Achse die pro Einheit übergegangene Mengen aufträgt. In diesem Fall wird das Bild derart sein, daß der Anreicherung einer Substanz eine Erhöhung entspricht, während sich die Zwischenfraktionen als Einsenkungen der Kurve kennzeichnen. Erstere Methode gibt zwar ein sehr anschauliches Bild, wenn die Mengenunterschiede stark hervortreten. Sobald dies aber nicht mehr der Fall ist, ist letzterer vorzuziehen. Zum Vergleich gebe ich in den beiliegenden Tafeln die Ergebnisse der Destillation nach beiden Methoden.

Wären Toluol und Benzol die alleinigen Bestandteile der unter 110° siedenden Anteile, so würde die Kurve bei 78—79° und 108—109° einen mehr horizontalen Verlauf nehmen. Durch einen Vergleich mit der Kurve A, die das Resultat der Trennung von Benzol und Toluol durch fraktionierte Destillation mit einem Young'schen 180 cm hohen Aufsatz darstellt, läßt sich jedoch der verhältnismäßig günstige Erfolg erkennen.

Die Schlüsse, die ich aus dem Resultat der fraktionierten Destillation zog, werde ich im Folgenden in der Weise geben, daß ich im Anschluß an dieselben die Ergebnisse der speziellen Untersuchung der besonders auffallenden Fraktionen bringe.

In die Tabelle sind auch die mit einer Mohr-Westphal'schen Wage bestimmten spez. Gew. der einzelnen Fraktionen eingetragen.

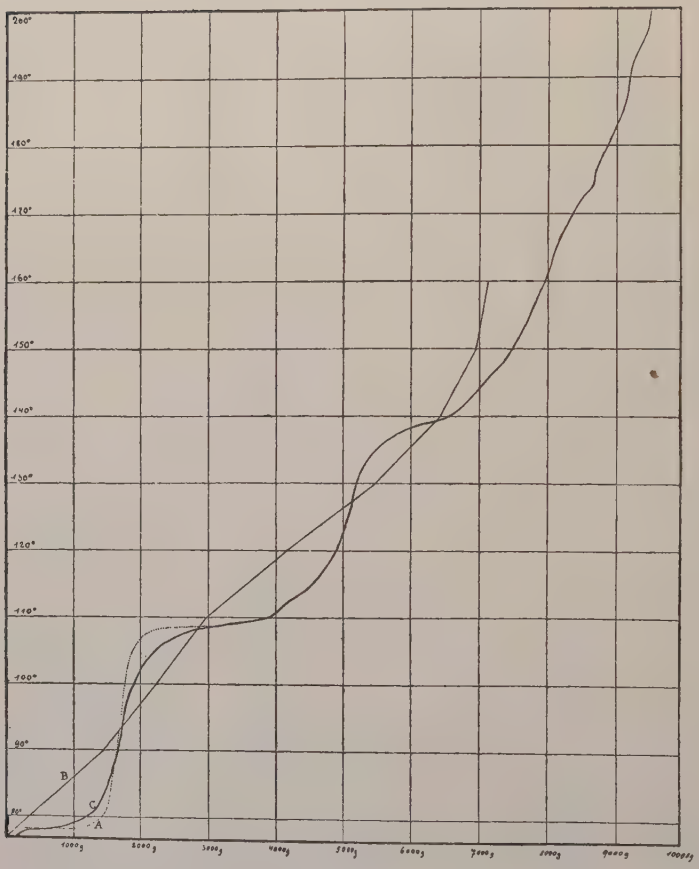
Ergebnis der III. Fraktionierung des Leichtöls von 10 zu 10°

Siedepunkt	Gramm
80— 90°	1450
90—100 „	772
100—110 „	752
110—120 „	1200
120—130 „	1291
130—140 „	975
140—150 „	516
150—160 „	144

Mengenverhältnisse und spezifische Gewichte der Fraktionen bis 200° nach der IV. Fraktionierung.

Siedepunkt	Gramm	spez. Gew.	Temp.	Siedepunkt	Gramm	spez. Gew.	Temp.
68— 76,5°	84,0	0,866	bei 14°	132—134°	14,9	0,869	bei 16,5°
76,5— 77 „	48,5	0,875	„ 14,5 „	134—136 „	17,3	0,878	„ 16,5 „
77— 78 „	205,0	0,877	„ 15 „	136—138 „	305,0	0,874	„ 16,5 „
78— 79 „	625,0	0,877	„ 14 „	138—140 „	701,0	0,876	„ 16,5 „
79— 80 „	223,5	0,878	„	140—142 „	273,6	0,878	„ 14,5 „
80— 81 „	135,0	0,878	„ 14,5 „	142—144 „	160,5	0,878	„ 14,5 „
81— 82 „	65,5	0,881	„ 14,5 „	144—146 „	162,6	0,880	„ 16 „
82— 83 „	33,5	0,881	„ 14,5 „	146—148 „	307,0	0,882	„ 16 „
83— 84 „	55,5	0,879	„ 14,5 „	148—150 „	135,0	0,883	„ 16 „
84— 86 „	56,5	0,878	„ 14,5 „	150—152 „	99,5	0,884	„ 16 „
86— 88 „	75,0	0,878	„ 14,5 „	152—154 „	104,0	0,885	„ 16 „
88— 90 „	71,0	0,878	„ 14,5 „	154—156 „	81,5	0,887	„ 16 „
90— 92 „	26,0	0,876	„ 14,5 „	156—158 „	83,5	0,889	„ 16 „
92— 94 „	26,5	0,875	„ 14,5 „	158—160 „	81,0	0,888	„ 22,5 „
94— 96 „	46,0	0,874	„ 14,5 „	160—162 „	} 80,8	0,888	„ 22,5 „
96— 98 „	79,5	0,874	„ 14,5 „	162—164 „		0,888	„ 22,8 „
98—100 „	48,0	0,873	„ 14,5 „	164—166 „	132,8	0,894	„ 22,5 „
100—102 „	95,0	0,873	„ 13,5 „	166—168 „	90,6	0,897	„ 22,5 „
102—104 „	150,0	0,878	„ 13,0 „	168—170 „	118,8	0,897	„ 22,0 „
104—106 „	162,0	0,871	„ 14,5 „	170—172 „	} 240		„ 22,0 „
106—108 „	418,0	0,871	„ 14,5 „	172—174 „		0,911	„ 22,0 „
108—109 „	614,0	0,871	„ 14,5 „	174—176 „	44	0,919	„ 22,0 „
109—110 „	576,0	0,870	„ 14,5 „	176—178 „	47	0,922	„ 22,0 „
110—112 „	229,0	0,870	„ 14,5 „	178—180 „	99	0,920	„ 22,0 „
112—114 „	346,0	0,870	„ 14,5 „	180—182 „	89	0,924	„ 22,0 „
114—116 „	120,0	0,870	„ 14,5 „	182—184 „	80	0,927	„ 22,0 „
116—118 „	154,0	0,871	„ 14,5 „	184—186 „	82	0,928	„ 22,0 „
118—120 „	151,0	0,871	„ 14,5 „	186—188 „	68	0,931	„ 22,1 „
120—122 „	66,0	0,871	„ 14,5 „	188—190 „	62	0,941	„ 22,8 „
122—124 „	78,0	0,871	„ 16,5 „	190—192 „	25	0,943	„ 22,1 „
124—126 „	53,0	0,870	„ 16,5 „	192—194 „	19	0,948	„ 22,1 „
126—128 „	38,0	0,869	„ 16,5 „	194—196 „	86	0,948	„ 22,1 „
128—130 „	35,0	0,869	„ 16,5 „	196—198 „	110	0,950	„ 22,4 „
130—132 „	70,0	0,869	„ 16,5 „	198—200 „	57	0,954	„ 22,5 „

Verlauf der Destillation des Leichtöls.

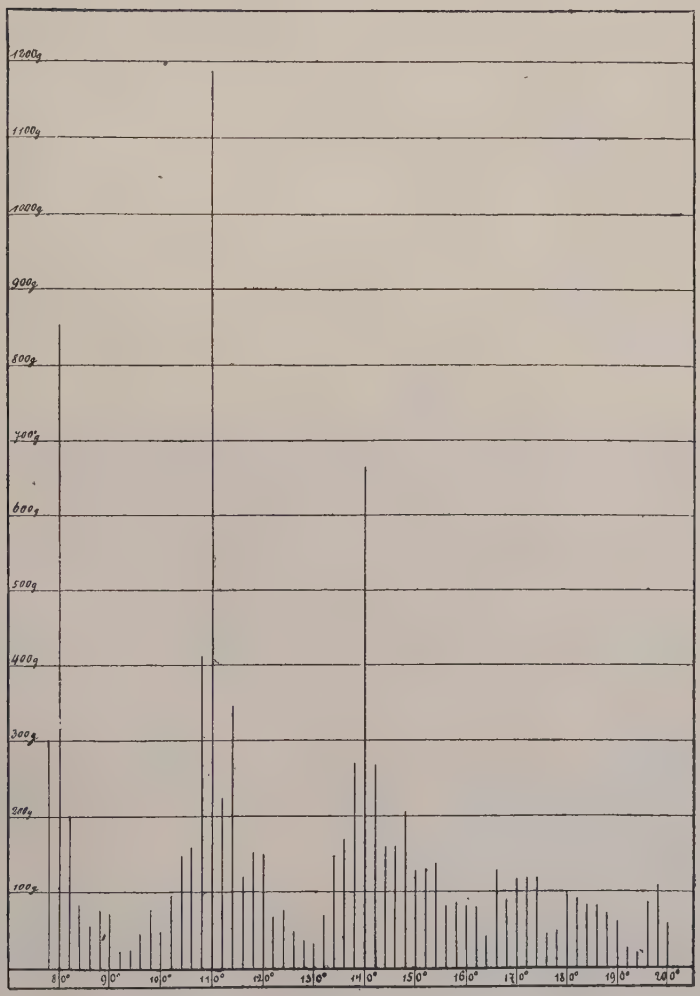


A. Verlauf der Destillation einer Mischung von Benzol und Toluol.

B. Verlauf der Destillation von 10 zu 10° (bis 160°)

C. Verlauf der Rektifikation.

Gewichtsmengen der Fraktionen des Leichtöls.



Nachweis des Benzols.

Die große Menge des um 78 ° siedenden Destillats ließ annehmen, daß hier Benzol vorliegt. Durch Abkühlen in einer Kältemischung erstarrte es zu einem blättrig krystallinischen Brei, der nicht gefrierbare Bestandteile enthielt. Um diese zu entfernen, preßte ich unter Anwendung einer Vorrichtung ab, die die Ausübung eines kräftigen Druckes unter gleichzeitiger Kühlung erlaubte.

Die Wirkung läßt sich durch Vergleich der spezifischen Gewichte erkennen:

spez .Gew. vor dem Ausfrieren . . .	0,875	(17,5 °)
„ „ des durch Ausfrieren gewonnenen reineren Benzols . . .	0,880	(18 °)
„ „ der durch Abpressen gewonnenen Flüssigkeit	0,870	(17 °)
Reines Benzol hat ein spez. Gewicht von .	0,8799	(20 °)
während das von Hexylen . . .	0,699	(1 °)
„ „ „ Heptylen . . .	0,703	(19 °) ist.

Die Schwierigkeit der Trennung besteht darin, daß sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe infolge der blättrig krystallinischen Struktur des Benzols nur sehr schwer entfernen lassen.

Den spezifischen Gewichten entspricht ungefähr das Resultat bei der Titration mit Brom. Der Endpunkt der Reaktion konnte jedoch bei dieser nicht sicher bestimmt werden; es scheint, daß sich diese Methode bei einem so hohen Gehalt an ungesättigten Verbindungen weniger gut eignet, als die Probe mit concentrierter Schwefelsäure.

Durch eine solche wurden 14 %, zum größten Teil in Form von harzigen Produkten entfernt. Die so erhaltene aromatisch riechende Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destilliert und mit Natrium getrocknet.

Der Siedepunkt lag bei 78,5 ° (720 mm), das spezifische Gewicht wurde zu 0,884 bestimmt. Schwefelsäure gab nur noch eine ganz unbeträchliche Färbung. Bromlösung und Kaliumpermanganat wurden nicht mehr entfärbt.

Daß wirklich in der erhaltenen Flüssigkeit Benzol vorlag, bewies ich ausserdem noch durch die Überführung in das Dinitroprodukt.

Durch Nitrieren mit einer Mischung von 25 g concentrierter Schwefelsäure und 15 g rauchender Salpetersäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad entstand ein weißer krystallinischer Körper.

Aus Alkohol krystallisierte dieser in farblosen Nädelchen, die bei 90 ° schmolzen und auch sonst in jeder Beziehung die Eigenschaften des Dinitrobenzols zeigten. Da der Schmelzpunkt des Dinitrobenzols bei 89,9 ° liegen soll, so ist hiemit bewiesen, daß die nitrierte Flüssigkeit Benzol war.

Prüfung auf Schwefelkohlenstoff.

Die Prüfung auf Schwefelkohlenstoff geschah nach der Angabe von Liebermann und Seyewitz mit Phenylhydrazin. Es entstand aber weder in der Fraktion 78—79 °, noch im Verlauf ein Niederschlag, wodurch die Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff erwiesen ist.

Nachweis von Thiophen.

Die Prüfung auf Thiophen wurde mit der von ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreiten Fraktion 78—79 °, die jedoch noch mit concentrierter Schwefelsäure eine schwache Bräunung gab, vorgenommen. Trotzdem trat mit Isatin die charakteristische Indopheninreaktion nicht ein. Der hohe Schwefelgehalt des Teeres macht aber die Anwesenheit von Thiophen sehr wahrscheinlich. Ich untersuchte deshalb noch die Fraktion 80—81° und erhielt tatsächlich eine Blau- oder Grünfärbung, je nachdem ich die Bedingungen variierte.

Dies erschien mir interessant genug, der Sache etwas nachzugehen, nicht zuletzt deswegen, weil die Angaben über die eintretende Färbung bei der Indopheninreaktion in der Literatur zwischen blau, blaugrün und grün wechseln. V. Meyer und von Baeyer gaben an, die Farbe sei rein indigoblau, in technischen Analysenvorschriften liest man häufig „grün“. Als Vergleichsobjekt bediente ich mich des gewöhnlichen Handelsbenzols. Ich fand nun, daß reine concentrierte Schwefelsäure eine grüne Farbe bewirkt, durch vorsichtigen Zusatz von Wasser geht diese in blaugrün und schließlich in ein tiefes schönes Blau über. Verdünnt man mit mehr Wasser, so fällt schließlich der Farbstoff,

das Indophenin, in violett gefärbten Flocken aus. Die Erzielung einer schönen blauen Färbung gelingt auch, wenn man englische Schwefelsäure anwendet. Demnach ist der Wassergehalt der Säure als Ursache der Verschiedenheit der Farben zu betrachten und die Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Concentration ermöglicht den Nachweis des Thiophens besonders scharf zu gestalten.

Prüfung des Benzols auf Fettkohlenwasserstoffe.

Zur Bestimmung der Paraffine verfuhr ich nach der Methode von Henriques in der Weise, daß ich 7,5 ccm des gereinigten Benzols mit 15 ccm rauchender Schwefelsäure von 5 % Anhydrid Gehalt schüttelte. Da alles in Lösung ging, können Paraffine nicht oder doch nur in verschwindend kleinen Mengen vorhanden sein.

Prüfung auf Heptan.

Dieser Kohlenwasserstoff müßte in der Fraktion 96—98° angereichert sein. Eine Prüfung ergab jedoch, daß durch rauchende Schwefelsäure alles bis auf Spuren gelöst wird. Beachtenswerte Quantitäten Heptan sind also nicht vorhanden. Nicht unerwähnt möchte ich die Tatsache lassen, daß diese Fraktion, trotzdem sie dem Siedepunkte des Heptylens entspricht, nur 18 % durch Schwefelsäure polymerisierbare Kohlenwasserstoff enthält, also wenig mehr als die Benzolfraktion.

Nachweis des Toluols.

Die zweite Anreicherung ist um 108—109° zu beobachten. Dieser Siedepunkt entspricht dem Toluol. Die Menge der ungesättigten Verbindungen ließ sich in dieser Fraktion schwieriger bestimmen, als in der vorhergehenden. Durch conc. Schwefelsäure geht Toluol in ziemlich beträchtlicher Menge in Lösung. Es war so viel, daß beim Stehen der schwefelsauren Lösung an feuchter Luft Krystalle sich ausschieden, die ein in feinen, glänzenden Nädelchen krystallisierendes Baryumsalz gaben und jedenfalls Toluolsulfosäure waren. Der von Olefinen befreite Kohlenwasserstoff hatte ein spezifisches Gewicht von 0,878 und siedete

bei 109—110 ° (720 mm). Er gab nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg[1]) ein weißes, krystallinisches Nitroprodukt von Sm. P. 69,5—71 °, Dinitrotoluol schmilzt bei 71 °. Hieraus ergibt sich im Verein mit den übrigen Tatsachen, daß Toluol vorlag.

Nachweis von Thiotolen.

v. Miller und Rohde[2]) haben gefunden, daß Dinitrothiophen enthaltendes Dinitrobenzol mit Piperidinbasen mit freiem Imidstickstoff unter geeigneten Bedingungen eine Purpurfärbung gibt.

Ich versuchte nun, ob eine solche auch mit meinem Dinitrotoluol eintritt. Es entstand jedoch eine blaue Färbung, die bald in violett und schließlich in rotbraun überging.

Die Laubenheimer'sche Reaktion[3]) ergab mit Sicherheit, daß Thiotolen vorhanden ist.

5 ccm einer Lösung von 0,5 g Phenantrenchinon in 100 ccm Eisessig wurden mit 1 ccm den Fraktion 108—109 ° vermischt und unter Umschütteln ca 4 ccm Schwefelsäure eingetröpfelt. Es trat eine dunkelgrüne Färbung ein, die beim Verdünnen mit Wasser in eine violette überging. Der gesamte Farbstoff ließ sich durch Äther extrahieren, wobei sich dieser prachtvoll violett färbte.

Ein mit concentrierter Schwefelsäure behandeltes Toluol aus Fraktion 108 – 109 ° erwies sich als thiotolenfrei.

Die Prüfung auf Fettkohlenwasserstoff in Fraktion 108—109 ° ergab, daß auch die Toluolfraktion keine Paraffine enthielt; mit rauchender Schwefelsäure ging alles in Lösung.

Untersuchung der Fraktionen 134—174 °.

Die nächstfolgende durch ihre Menge auffallende Fraktion ist die von 134—140 °, die dem Siedepunkt nach zu schließen hauptsächlich Xylole enthält. Die Abnahme der Menge mit steigendem Siedepunkt ist hier nicht mehr so auffallend, ebensowenig ist eine Anreicherung bei 160—170 °, wo die Trimethylbenzole zu suchen sind, besonders hervortretend. Dies ließ es zweckmäßig erscheinen, vorerst den Gehalt an ungesättigten Verbindungen

[1]) Ann. 155, S. 13.
[2]) B. 33, S. 3223.
[3]) B. 8, S. 224, B. 16. S. 1624;

zu ermitteln und diese eventuell ganz entfernen, wozu sich die Methode von Heusler[1]) als geeignet erwies. Alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu indentifizieren, wäre nur schwer möglich gewesen, doch wollte ich nicht versäumen, Styrol nachzuweisen, nachdem ich aus verschiedenen Umständen entnehmen konnte, daß es vorhanden ist. Den Gang und Erfolg dieser Untersuchung werde ich später beschreiben.

Jeder der von 2 zu 2° übergegangenen Fraktionen wurde ein Teil (30%) entnommen und je die von 132—140°, 142—150°, 150—160° und 160—174° siedenden Anteile vereinigt. Fraktion 140—142° diente zum Styrolnachweis.

Die Hälfte von jeder dieser Mischungen wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und ca. 5% wasserfreies Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben, wobei immer das Ende der stürmischen Reaktion abgewartet wurde. Dann wurde noch ½ Stunde lang gekocht. Es entwickelte sich fortwährend Salzsäure und schließlich trat Schwefelwasserstoff in ziemlicher Menge auf. Nach beendigter Reaktion wurde das Öl von den harzigen Produkten abgegossen und im Wasserdampfstrom destilliert. Die Prüfung ergab, daß nur bei einer (160—174°) die Zerstörung bezw. Polymerisation der Verunreinigungen schon beim ersten Male eine vollkommene war. Bei den anderen mußte die Behandlung wiederholt werden.

Hiebei zeigte sich, daß die Schwefelwasserstoffentwicklung eine viel stärkere war, als beim erstmaligen Kochen mit Aluminiumchlorid, sodaß die Annahme berechtigt sein dürfte, daß dieses die Thioderivate langsamer angreift, als die ungesättigten Verbindungen. Die Operation wurde solange fortgesetzt, bis Kupfersulfatpapier, das sich wegen der in großer Menge auftretenden Salzsäure besser eignete, als Bleipapier, nicht mehr gebräunt wurde. Eine längere Einwirkung des wasserfreien Aluminiumchlorids war jedenfalls zu vermeiden, da dieses bekanntlich Umsetzungen in den methylierten Benzolkohlenwasserstoffen bewirkt.

Die Menge der verharzbaren Körper nimmt zu mit dem Siedepunkt.

---

[1]) B. 1896, R., S. 656.

Sie beträgt:

bei Fraktion	130 bis 140°	26,5 %
„ „	140 „ 150°	30 %
„ „	150 „ 160°	45 %
„ „	160 „ 174°	50 %

Die Wasserdampfdestillate wurden mit Chlorcalium getrocknet und dann destilliert. Wie oben erwähnt wurde die Fraktion 140—142° zum Styrolnachweis verwendet.

Aus dieser wurden ebenfalls die aromatischen Kohlenwasserstoffe gewonnen und die berechnete Menge zu dem Flüssigkeitsgemisch vom S. P. 132—140° gegeben.

Nach zweimaligem Fraktionieren mit einem Le Bel-Henninger'schen Aufsatz war das Resultat folgendes:

132 bis 134°	12 ccm	152 bis 154°	5 ccm
134 „ 136°	30 „	154 „ 156°	3 „
136 „ 138°	64 „	156 „ 158°	4,5 „
138 „ 140°	43,5 „	158 „ 160°	4,5 „
140 „ 142°	12,0 „	160 „ 162°	6 „
142 „ 144°	13,5 „	162 „ 164°	5 „
144 „ 146°	9 „	164 „ 166°	10 „
146 „ 148°	7 „	166 „ 168°	10,6 „
148 „ 150°	4 „	168 „ 170°	13 „
150 „ 152°	4 „	170 „ 172°	6 „

Die Bestimmung der spezifischen Gewichte ergab für:

Fraktion	134 bis 136°	(724 mm)	— 0,865 15,15
„	136 „ 138°		— 0,867 „
„	138 „ 140°		— 0,879 „
„	140 „ 142°		— 0,868 „
„	168 „ 179°		— 0,870 „

Untersuchung der Xylolfraktion.

Die bei 134—140° auftretende Anreicherung, sowie das gut übereinstimmte spezifische Gewicht ließen auf das Vorhandensein von Xylolen schließen. Es wäre natürlich interessant gewesen, die Mengen der einzelnen Bestandteile zu ermitteln, um Vergleiche mit Steinkohlenteerxylol anzustellen, in welchem neben m-Xylol auch o- und p-Xylol, Äthylbenzol und Paraffine gefunden wurden. Eine

solche Untersuchung exakt durchzuführen, scheint aber nach den mir bekannt gewordenen Arbeiten bis jetzt noch unmöglich zu sein. Widersprüche, die sich in den verschiedenen Abhandlungen finden, würden es nötig machen, die Methoden erst kritisch zu prüfen. Das wäre aber weit über den Rahmen meiner Arbeit hinausgegangen, und ich habe mich deshalb damit begnügt, die Bestandteile qualitativ nachzuweisen. Bevor ich auf die experimentelle Ausführung näher eingehe, will ich nicht versäumen die wichtigsten Arbeiten über diesen Gegenstand zu erwähnen. Sehr viel angewandt scheint die Methode von Levinstein[1]) zu sein. Sie beruht auf einer Kombination der Methoden von Tawildarow[2]) bezw. Brückner[3]) und Jakobsen[4]). Erstere studierten die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf die Teerxylole und fanden, daß solche o- und p-Xylol oxydiert, ohne m-Xylol stark anzugreifen. Jakobsen wies nach, daß concentrierte Schwefelsäure wohl o- und m-Xylol löst, von p-Xylol dagegen selbst in der Wärme nur Spuren aufnimmt, während rauchende Schwefelsäure auch dieses sulfuriert, so daß schließlich nur noch Paraffine zurückbleiben.

Levinstein geht in der Weise vor, daß er eine Probe mit verdünnter Salpetersäure (2 Tl. Säure vom spezifischen Gewicht 1,4 mit 3 Tl. Wasser) am Rückflußkühler kocht. Der unveränderte Kohlenwasserstoff ist ein Gemenge von m-Xylol mit Paraffinen, aus welchen er ersteres durch Behandeln mit concentrierter Schwefelsäure entfernt.

Eine zweite Probe behandelt er direkt mit concentrierter Schwefelsäure, p-Xylol bleibt mit Paraffinen ungelöst; diese können dann noch durch rauchende Säure getrennt werden.

o-Xylol ergibt sich aus der Differenz, wenn man nicht vorzieht nach Jakobsen das Natriumsalz der Orthoxylolsulfosäure zum Nachweis zu benutzen, was bei unreinen Xylolen nötig sein dürfte.

---

[1]) B. 17, S. 444.
[2]) Ztschr. Ch. (2) VI. 418.
[3]) B. 9, S. 405.
[4]) B 10, S. 1009.

Nach dieser Methode untersuchte Levinstein 11 Handelsxylole und fand in diesen

70 bis 87 % m-Xylol
3 „ 10 % p- „
2 „ 15 % o- „
3 „ 10 % Paraffine

In einem Gasxylol waren:

47 % m-, 8 % p-, ca. 13 % o-Xylol und 26 % Paraffine.

Da sämtliche Untersuchungen nach der gleichen Methode durchgeführt sind, so ermöglichen sie wenigstens einen Vergleich unter einander, wenn auch diese Untersuchungsmethode nicht einwandfrei ist Vor allem muß auffallen, daß Levinstein keine Rücksicht auf Äthylbenzol nimmt, das von Noelting und Palmar in einer Menge von 10 % im Teerxylol gefunden wurde. Crafts fand sogar 13 % in einem Pariser Gasteerxylol.

Jedenfalls zeigen aber die ausserordentlich wechselnden Mengenverhältnisse der von Levinstein untersuchten Proben zur Genüge, daß Steinkohlenteerxylole keine konstante Zusammensetzung haben.

Die von Levinstein angewandte Methode wurde von Reuter[1]) geprüft. Dieser fand, daß eine Säure von der Concentration, wie sie jener angibt, schon stark auf m-Xylol einwirkt, ja er empfiehlt eine solche Säure geradezu zur Darstellung von m-Toluylsäure aus diesem[2]). Er hält es für besser, die Salpetersäure ganz zu vermeiden und nur mit Schwefelsäure zu arbeiten. Zur Entfernung des m-Xylols empfiehlt er mit 93 %iger Schwefelsäure zu schütteln, da diese auf o- und p-Xylol keine Einwirkung habe, besonders wenn die Temperatur 80 ° nicht übersteigt. Die ungelösten Kohlenwasserstoffe führt er durch Lösen in concentrierter Schwefelsäure bei 80 ° in die Sulfosäuren über. Diese werden mit Wasser verdünnt und an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. p-Xylolsulfosäure scheidet sich aus und kann von der flüssigbleibenden o-Xylolsulfosäure getrennt werden. Aus dieser stellt er das gut krystallisierende Natriumsalz her und

[1]) Chem. Z, 1889, S 830 und 850.

[2]) Mit verdünnterer Säure lassen sich die anderen Xylole nicht vollkommen entfernen. (Fussnote Fres. 24 (1885), S. 106)

zerlegt dieses durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure im Druckkessel.

Ferner sei noch das Verfahren von Crafts[1]) angereiht, durch welches die Zahl der Widersprüche noch weiter vermehrt wird. Dieser schlägt einen Weg ein, der sich auf die verschieden große Beständigkeit der Xylolsulfosäuren beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf höhere Temperatur unter Druck gründet. Nach seiner Vorschrift wird das Rohxylol zuerst mit concentrierter Schwefelsäure auf 120° erwärmt, um die Paraffine zu bestimmen und die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Sulfosäuren überzuführen. Warum er angibt, dies in einem zugeschmolzenen Rohr auszuführen, ist mir nicht recht erklärlich, da bei den von mir angestellten Versuchen die Lösung schon bei Wasserbadtemperatur ausserordentlich gut verlief und ausserdem bei der von ihm angegebenen Temperatur das Xylol ja noch gar nicht siedet. Für die Zersetzung der Lösung der Sulfosäuren, deren Menge ca. 300 ccm beträgt, empfiehlt Crafts die Anwendung einer Einschmelzröhre. Durch Erhitzen auf 122° sollen sich genau 93% der m-Xylolsulfosäure zersetzen. Reuter[2]) gibt dagegen an, daß Xylolsulfosäuren erst bei 150° in Spuren zerfallen; doch fand ich bei einem Versuch die Crafts'sche Angabe bestätigt. Sie deckt sich auch mit der von Armstrong und Miller[3]) ermittelten Zersetzungstemperatur der Xylolsulfosäure von 120°, wobei allerdings zu erwähnen ist, daß diese Temperatur für die Zersetzung durch Einleitung von Wasserdampf ermittelt ist und Armstrong und Miller ausdrücklich darauf hinweisen, daß die Zersetzung in verschlossenen Röhren nicht bei der gleichen, sondern erst bei einer höheren Temperatur erfolgt. Crafts stellt die Mengen von o- und p-Xylol und Äthylbenzol dann in der Weise fest, daß er vorerst deren Sulfosäuren durch Erhitzen auf 175° unter Druck zerlegt[4]), die freien Kohlenwasserstoffe wieder sulfuriert, die p-Xylolsulfosäure mit Salzsäure ausfällt und filtriert.

o-Xylol und Äthylbenzol werden aus der Differenz ermittelt,

---

[1]) Compt. rend. 114, S. 1110; Fres. 32 (1893). S. 243; Chem. Ztg. Rep. 1892, S. 195.

[2]) loc. cit.

[3]) J. Chem. Soc. 45, S. 148, 153; I. B. 1884, S. 1314.

[4]) Dazu sind nach Reuter 220° nötig.

letzteres nach der Methode von Friedel und Crafts[1]) bestimmt. Crafts fand auch, daß die Paraffine leicht einen Teil des p-Xylols oder Äthylbenzols zurückhalten, da diese von Schwefelsäure schwer angegriffen werden.

Nach Noelting und Forel[2]) wird p-Xylol schon in der Kälte von gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst. Andererseits wird wieder darauf hingewiesen, daß sogar ein großer Überschuß rauchender Schwefelsäure nötig sei, um den Paraffinen die letzten Anteile p-Xylol zu entziehen.

Nachweis von m-Xylol.

Von der Menge des in der Xylolfraktion enthaltenen m-Xylols ließ sich ein ungefähres Bild gewinnen durch Schütteln von je 4 ccm der Destillate zwischen 134 und 140° mit je 6 ccm etwas verdünnter Schwefelsäure, die nach Reuter nur m-Xylol löst.

Es ergaben sich für die Menge des in der Säure unlöslichen Teils folgende Zahlen:

132 bis 134°	ca. 5 %
134 „ 136°	ca. 3 %
136 „ 138°	ca. 25 %
138 „ 140°	ca. 30 %

Die Hauptmenge der Rohxylole bestand also aus m-Xylol. Ähnlich war das Resultat bei Ausführung der Methode nach Crafts, doch konnte die Bestimmung nicht beendigt werden, da sie verunglückte. Aus dem durch Zersetzen der wäßrigen Lösung der Sulfosäuren bei 122° in einer Druckflasche erhaltenen m-Xylol wurde das Trinitroprodukt nach der Vorschrift von Luhmann[3]) hergestellt. Zu diesem Zwecke wurde es mit einem Gemenge von concentrierter Salpetersäure und concentrierter Schwefelsäure geschüttelt, eine Zeitlang zum Sieden erhitzt und dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Das ausfallende Nitroprodukt konnte durch Auskochen mit Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, rein erhalten werden. Es zeigte einem Sm. P. von 176°, Luhmann gibt 177° an.

---

[1]) Compt. rend. 101, S. 1218.
[2]) B. 18, S. 2674.
[3]) Ann. 144, S. 276.

Nachweis von Orthoxylol.

Durch Oxydation von Fraktion 134—140° mit verdünnter Salpetersäure war ein weißer Körper erhalten worden, in welchem neben geringen Mengen von Nitroprodukten hauptsächlich o- und p-Toluylsäure zu erwarten waren, die durch weitere Oxydation mit Permanganat in die Phtalsäuren übergeführt werden können. Durch Sublimation des von mir gewonnenen Oxydationsprodukts erhielt ich die charakteristischen Nadeln des Phtalsäureanhydrids und konnte dieses durch Überführung in Fluorescein, durch Erwärmen mit Resorcin und Schwefelsäure und Versetzen mit Ammoniak, charakterisieren. Da in dieser Fraktion außer o-Xylol kein Körper vorhanden sein kann, der durch Oxydation Phtalsäure gibt, so ist durch obige Reaktion der Nachweis von Orthoxylol erbracht.

Nachweis von p-Xylol.

Auf das Vorhandensein von p-Xylol deutet die Tatsache hin, daß durch concentrierte Schwefelsäure in der Kälte nicht die ganze Xylolfraktion in Lösung gebracht werden konnte.

Der Nachweis wurde durch Oxydation zu Terephtalsäure erbracht.

Prüfung auf Äthylbenzol.

Durch Oxydation der von ungesättigten Verbindungen befreiten Fraktion mit Kaliumpermanganat entstanden ziemlich beträchtliche Mengen von weißen Körpern, die mit Wasserdampf teilweise flüchtig waren. Durch Prüfung des Schmelzpunktes ergab sich, daß das flüchtige Produkt Benzoësäure war, die unter den angegebenen Umständen, wohl nur von Äthylbenzol herrühren konnte.

Nachweis von Mesitylen und Pseudocumol.

Die größere Menge der Fraktionen 160—164° und 166—170° sowie deren spezifischen Gewichte weisen auf das Vorhandensein von Mesitylen und Pseudocumol hin. Ersteres ist durch sein Trinitroprodukt charakterisiert.

Von der Fraktion 162—164° wurden 4 ccm mit einem Gemenge von 8 ccm rauchender Salpetersäure und 16 ccm Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gemischt und schließlich noch auf dem Wasserbad erwärmt.

Durch Eingießen in Wasser fiel eine gelbliche, schmierige Masse aus, die nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung

mit Alkohol behandelt wurde. Als sehr schwer löslicher Rückstand blieben weiße mikroskopische Nadeln, die sich aus viel Alkohol umkrystallisieren ließen und bei 229—232° schmolzen. (Trinitromesitylen schmilzt bei 230—232°.) Aus der Mutterlauge schieden sich noch weitere Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 165° lag. Dies würde für das charakteristische Mischprodukt von Trinitromesitylen und Trinitropseudocumol sprechen, für welches Engler 167° [1]) fand.

Die Herstellung eines reinen Trinitropseudocumols vom Schmelzpunkt 185° gelang nicht; das aus der Fraktion 168—170° erhaltene Produkt schmolz bei 175° und zu wiederholtem Umkrystallisieren hatte ich nicht genügend Material. Umso besser gelang der Nachweis als Pseudocumolsulfamid.

26 ccm der Fraktionen 164—170° wurden in 26 ccm concentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Es blieb nur ein verschwindend kleiner Rückstand. Nach dem Abkühlen wurde mit 9 ccm Wasser verdünnt. Beim Stehen trennten sich 2 Schichten, eine obere dunkelgefärbte, bestehend aus den Sulfosäuren und eine untere, hellere, von verdünnter Schwefelsäure; letztere wurde entfernt. Durch Zugabe von noch 6 ccm Wasser zum Gemisch der Sulfosäuren erstarrte dieses beim Abkühlen zu einem steifen Krystallbrei, aus welchem die flüssigen Bestandteile durch Abnutschen entfernt werden konnten. Der feste Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Schwefelsäure bei 109° (Pseudocumolsulfosäure schmilzt bei 111°). Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wurde das Sulfochlorid hergestellt und dieses mittelst Ammonkarbonat in das Sulfamid übergeführt. Dieses konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol in kleinen, glänzenden Kryställchen von Sm. P. 180,5° erhalten werden. (Pseudocumolsulfamid besitzt den Sm. P. 181°).

Der Nachweis von Hydrinden hätte nach Moschner [2]) durch Herstellung des sulfosauren Natriums erbracht werden können, doch fehlte mir die Zeit dies durchzuführen.

Die Anwesenheit des Hydrindens ist jedoch sehr wahrscheinlich, da wie ich später zeigen werde, Inden in ziemlich beträchtlicher Menge vorhanden ist.

---

[1]) Vergl. B. 30, S. 2366.

[2]) B. 33, S. 737.

Prüfung auf Fettkohlenwasserstoffe.

Fettkohlenwasserstoffe konnten in der Fraktion 134—140° gar nicht, in der Fraktion 164—170° nur in Spuren gefunden werden.

Nachweis von Thioxen.

Zur Prüfung auf das Vorhandensein dieses bei 135° siedenden, im Steinkohlenteeröl gefundenen Körpers bediente ich mich wie bei der Untersuchung auf Thiotolen der Laubenheimer'schen Reaktion. Die schwefelsaure Lösung war grün und wurde beim Verdünnen mit Wasser rotviolett. Beim Ausschütteln mit Äther nahm dieser den gesamten Farbstoff auf, indem er sich dunkelrot färbte, was auf die Anwesenheit von Thioxen hinweist.

Prüfung auf Trimethylthiophen.

Diese wurde in analoger Weise nach Laubenheimer ausgeführt; es trat jedoch nur eine Gelbfärbung ein.

Styrolnachweis.

Auf die Anwesenheit eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs in der Fraktion des Xylols wurde ich schon aufmerksam, als ich in der Kälte mit Kaliumpermanganat oxydierte. Es trat hiebei eine momentane Entfärbung ein. Als ich dann mit Wasserdampf destillierte, zeigte sich im Destillat eine Ausscheidung von krystallinischen Blättchen, die den Sm. P. 121—122° hatten und deutlich den charakteristischen Geruch der Benzoësäure zeigten. Diese konnte aber unter den gegebenen Umständen wohl von keiner anderen Verbindung herrühren, als von Styrol. Ich versuchte deshalb dessen Nachweis nach der von Krämer und Spilker angegebenen Methode der Bromierung und zwar zuerst in einer kleinen Probe der Fraktion 138—140°, aus der ich, wie oben geschildert, Benzoësäure erhalten hatte und bekam auch eine geringe Menge eines weißen, in Blättchen krystallisierenden Bromids vom Sm. P. 74°. Dies veranlaßte mich eine größere Menge zu verarbeiten und hiezu wählte ich die Fraktion 140—142°, von der mir 273 g zur Verfügung standen und in der sich das Styrol jedenfalls angereichert hatte, da der Siedepunkt bei dem Luftdruck

unter dem die Destillation durchgeführt wurde, bei etwa 142—143° liegt.

Unter starker Kühlung wurde in die gesamte Menge der Fraktion Brom eingetragen. Schon nach Zugabe des ersten Kubikcentimeters trat intensive Rotfärbung ein, sodaß ein Farbenunterschied beim weiteren Bromieren nicht konstatiert werden konnte. Ich verfuhr daher so, daß ich einen kleinen Teil auf die Seite stellte und zur Hauptmenge solange Brom hinzufügte, bis eine herausgenommene Probe bei Prüfung mit Jodkaliumstärkekleisterpapier zeigte, daß eben ein kleiner Überschuß vom Brom vorhanden war. Durch Zusatz des unvollständig bromierten Restes wurde dieser dann beseitigt. Trotz der niedrig gehaltenen Temperatur — sie war fast fortwährend unter —5° — war eine Entwicklung von Bromwasserstoff bereits eingetreten. Die Menge des absorbierten Broms betrug ca. 34 ccm oder 100 g. Das so erhaltene, tief dunkelrot gefärbte Produkt wurde nun teils mit Wasserdampf, teils im Vakuum destilliert. In beiden Fällen ging zuerst unverändertes Xylol über, schließlich vermischt mit bromhaltigen Körpern. In diesem Moment wurde die Destillation unterbrochen und der Kolbeninhalt durch Abkühlen zum Erstarren gebracht. Die Farbe war in eine tief dunkelbraune übergegangen. Durch Abnutschen erhielt ich einen schwach bräunlich gefärbten krystallinischen Körper und ein dunkelbraun gefärbtes Öl. Nach Vereinigung der beiden Filtrate wurde versucht, sie durch Destillation im Vakuum weiter zu verarbeiten. Ich erhielt dabei ein Destillat, das farblos war, jedoch einen kleinen Teil dunkelrot gefärbter Öltropfen enthielt, die sich mit dem Übrigen nicht vermischten und auch im kalten Alkohol fast unlöslich waren. Als etwa die Hälfte des Kolbeninhalts abdestilliert war, wurde die Destillation unterbrochen und abgekühlt. Es erfolgte abermals eine starke Abscheidung von Krystallblättchen, die ebenfalls bei 73,5° schmolzen. Der ölig gebliebene Anteil wurde wieder destilliert. Auch diesmal waren die rotgefärbten Öltropfen bemerklich, dann folgte eine grünlich gefärbte Flüssigkeit und schließlich ein im Kühlrohr fest werdendes Produkt. Dieses konnte im Gegensatz zu den begleitenden Ölen in Alkohol gelöst werden und war Styrolbromid. Der Kolbeninhalt erstarrte beim Abkühlen nicht mehr, auch war er in Alkohol fast unlöslich. Von einer weiteren Verarbeitung

desselben mußte wegen der geringen Menge Abstand genommen werden.

Der feste Körper mit Knochenkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisiert, bildete schwach gelb gefärbte, lebhaft glänzende dünne Blättchen, von intensivem zu Tränen reizendem Geruch und schmolz bei 73,5°. Verschiedene Krystallfraktionen zeigten den gleichen Schmelzpunkt, so daß das Produkt als einheitlich angesehen werden muß. Styrolbromid schmilzt bei 74°; die Identität meines Bromprodukts mit diesen ist zweifellos, umsomehr als auch der Siedepunkt unter vermindertem Druck stimmt.

Die das Styrolbromid begleitenden farblosen Öle waren jedenfalls Substitutionsprodukte der Xylole. Die rotgefärbten Öltröpfchen dürften Schwefelverbindungen representieren, die sich von Thioxenen ableiten.

Verarbeitung der Fraktionen 174—200°.

Die Zunahme der Mengen der Fraktionen von 174—180° und das Abnehmen bis 190° ließen mit ziemlicher Sicherheit darauf schließen, daß hier irgend ein Körper angereichert ist. Ein Versuch mit Brom-Lösung zeigte, daß ungesättigte Körper in großer Menge vorhanden sind und als solcher käme beim Vergleich mit Steinkohlenteer besonders Inden in Betracht. Von diesem ist durch die Arbeiten von Krämer und Spilker[1]) bekannt, daß es sich durch Pikrinsäure isolieren läßt. Um ein Pikrat zu erhalten genügte jedoch nicht die Fällung mit einer alkoholischen Lösung; es war vielmehr nötig, feste Pikrinsäure in der Wärme zu lösen und dann abzukühlen. In der Tat erhielt ich auf diese Weise aus der, dem Siedepunkt nach zu schließen, Inden reichsten Fraktion 178—180°, prächtige Nadeln von gelber Farbe. Der Schmelzpunkt ließ sich nicht genau ermitteln, da eine Zersetzung eintrat. Mit Ammoniak zersetzte sich die Verbindung unter Abscheidung eines farblosen, angenehm riechenden Öles, das innerhalb 175 und 190° destillierte. Gegen Alkokol ebenso gegen Äther war die Verbindung beständig, wie sich durch Versuche zeigte.

Zur Gewinnung größerer Mengen hielt ich es für zweckmäßig, die gesamte von 174—192° übergehende Fraktion mit Pikrinsäure zu verarbeiten. Zur Berechnung der notwendigen Menge geben Krämer und Spilker an, durch Titrieren mit Brom die

[1]) B. 23, S. 3276.

Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu ermitteln. Diese Methode ist jedenfalls nur eine ganz ungefähre.

Zieht man in Betracht, daß viele Körper sehr leicht Pikrate bilden und von Brom in der Kälte nicht angegriffen werden, wie z. B. Naphtalin, während andere Kohlenwasserstoffe trotz Kühlung sehr lebhaft mit Brom reagieren und gar nicht fähig sind, Pikrate zu bilden, wie das Naphatalindihydrür oder das Hexahydrür, so erkennt man leicht, daß ein Zusammenhang zwischen Bromabsorption und Pikratbildung nur in ganz speziellen Fällen existiert. Viel einfacher erschien es mir, die Pikrinsäure nicht auf einmal, sondern in Portionen zuzugeben bis ein Überschuß vorhanden war, umsomehr als auf diese Weise vielleicht auch eine Trennung in leichter und schwerer pikratbildende Substanzen erreicht werden konnte. Die Ermittlung der nötigen Pikrinsäuremenge durch allmähliche Zugabe wird noch dadurch sehr erleichtert, daß die mikroskopischen Bilder von Pikrinsäure und von Pikraten sehr wesentlich verschieden sind und folglich ein Ueberschuss an ersterer leicht zu erkennen ist. Sie bildet aus Alkohol auf dem Objektträger umkrystallisiert gelbe, federförmig verzweigte Blättchen, die Pikrate sind dagegen fast alle Nadeln, die manchmal büschel- oder strahlenförmig gruppiert sind.

Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade erwärmt und nun 20 gr Pikrinsäure zugegeben; beim Umschütteln löste sich diese mit rotgelber Farbe. Beim Abkühlen fielen lange, gelbe Nadeln aus. Diese wurden abgenutscht und das Öl nun wieder in gleicher Weise mit 20 gr Pikrinsäure versetzt. Erst nach 12 maliger Wiederholung dieser Operation mit jedesmal der gleichen Menge Pikrinsäure, war soviel von den Kohlenwasserstoffen entfernt, daß unveränderte Pikrinsäure wieder ausfiel. Beim Abkühlen mit einer Kältemischung wurde jedoch eine weitere geringe Ausscheidung von Pikraten bewirkt. Die Farbe des Öles war infolge des Pikrinsäurezusatzes ziemlich dunkelbraun geworden.

Jedes Pikrat wurde nun für sich mit Ammoniak zersetzt und die an Pikrinsäure gebunden gewesenen Substanzen mit Wasserdampf übergetrieben.

Aus dem ersten Pikrat wurde eine Flüssigkeit erhalten, die zwischen 170—290° destillierte. Das zweite gab ein zum Teil erstarrendes Destillat. Der feste Anteil siedete zwischen 196—200°,

kleine Mengen gingen noch bis 210° über. Das Öl zeigte die gleichen Siedepunkte, wie das vorige. Das dritte und vierte Pikrat verhielten sich ähnlich, wie das zweite. Im fünften Pikrat waren hauptsächlich feste Kohlenwasserstoffe. Dem sechsten Pikrat lagen fast ausschließlich flüssige Körper zugrunde. Sie begannen bei 170° zu sieden; bis 178° waren 1,6 ccm, von 178—185° 7,5 ccm, von 185—190° 2 ccm übergegangen, nur ein kleiner Rest blieb zurück. Das siebente Pikrat scheint von ähnlicher Zusammensetzung gewesen zu sein. Durch einen Zufall war jedoch ein winziges Tröpfchen Schwefelsäure mit in das Kölbchen gelangt, infolge dessen trat beim Erhitzen Polymerisation ein, unter Bildung eines braungefärbten Harzes. Dieses wurde nicht weiter untersucht. Das achte, neunte, zehnte und elfte Pikrat zeigten insoferne übereinstimmendes Verhalten, als zwischen 178 und 185° die Hauptmenge überging, so z. B. beim zehnten von 25 ccm Wasserdampfdestillat von 178—180° 3 ccm, von 180—185° 13 ccm Die Öle wurden ihren Siedepunkten entsprechend vereinigt und nun nochmals von 5 zu 5° fraktioniert. Die niedrig siedenden Öle zeigten einen angenehm aromatischen Geruch, die höher siedenden rochen deutlich nach Naphtalin. Beim Stehen trat von oben her eine Gelbfärbung ein, die jedenfalls auf Autoxydation, wie sie schon von Engler wiederholt beobachtet wurde, zurückzuführen ist.

In gleicher Weise, wie die Fraktionen 174—192°, wurden die zwischen 192 und 200° siedenden Öle, nachdem vorher noch durch Ausfrieren der in ihnen enthaltene feste Körper abgeschieden worden war, verarbeitet.

Dieser war leider nur in geringer Menge vorhanden, doch konnte unter Anwendung großer Vorsicht der Siedepunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produkts bestimmt werden. Er lag unter 200°.

Der Schmelzpunkt lag 2° niedriger, als der des Naphtalins. Vermutlich waren es geringe Mengen von Durol, die hier vorlagen.

Die durch Wasserdampfdestillation aus den Pikrinsäureverbindungen erhaltenen Öle wurden destilliert, doch konnte kein konstant siedendes Produkt erhalten werden. Sie wurden deshalb mit den bei der vorgegangenen Verarbeitung der Fraktionen 174—192° erhaltenen vereinigt, und mit diesen noch einmal fraktioniert.

Die Mengenverhältnisse lassen sich aus nachstehender Tabelle ersehen, in der sich auch die spezifischen Gewichte der Fraktionen finden. Aus diesen läßt sich schon schließen, daß man es hier mit Inden, oder auch vielleicht mit cumaronartigen Substanzen zu tun hat. Der feste Körper (ca. 23 g) ist dem Siedepunkte nach zu urteilen, fast ausschließlich Naphtalin. Er wurde durch Ausfrieren bei 15° so vollkommen als möglich entfernt.

Siedepunkt	ccm	$D\frac{20}{20}$
175 bis 180°	42	0,978
180 „ 185°	52	0,975
185 „ 190°	27	0,939
190 „ 195°	20	0,951
195 „ 200°	23	0,998

Einige Versuche zeigten, daß die Fraktionierung von 5 zu 5° noch ungenügend ist, weshalb eine abermalige Fraktionierung, diesmal von 2 zu 2° durchgeführt wurde. Diese lieferte ein mit der erstmaligen insoferne überreinstimmendes Resultat, als auch hier die Hauptmengen zwischen 178 und 182° übergingen. Allerdings war die absolute Menge bedeutend verringert, da sich ein Teil polymerisiert hatte und als dunkelbraun gefärbtes Öl nach dem Destillieren bis 200° im Kolben zurückgeblieben war.

Aus diesem Rückstand konnten durch weitere Destillation noch einige Kubikcentimeter eines farblosen Öles erhalten werden. Von 210—215° destillierten Produkte, die in der Vorlage teilweise erstarrten, von 215—230° geringe Mengen eines gelbgefärbten, fest werdenden Körpers. Schließlich blieb ein tief dunkelbrauner Rest, der sich nach dem Erkalten als glänzendes, sprödes Harz darstellte.

Durch die Fraktionierung hatten sich die Destillate in folgender Art verteilt.

bis 178°	13,3 ccm		190 bis 192°	9	ccm
178 „ 181°	24,5 „		192 „ 194°	6,3	„
181 „ 184°	21,3 „		194 „ 196°	5,3	„
184 „ 186°	13,2 „		196 „ 198°	3,3	„
186 „ 188°	12 „		198 „ 200°	3	„
188 „ 190°	7 „				

Die Teile der Fraktionen von 174—200°, aus denen weder durch weiteren Zusatz von Pikrinsäure, noch durch Ausfrieren eine weitere Fällung einer Pikrinsäureverbindung erzielt werden konnte, wurden, da das Vorhandensein von Pikrinsäure und Pikraten durch Versuche konstatiert werden konnte, mit Ammoniak versetzt und dann mit Wasserdampf destilliert. Daß das Destillat nicht frei von pikratbildenden Kohlenwasserstoffen war, hängt damit zusammen, daß z. B. Indenpikrat in den Ölen leichter löslich ist, als Pikrinsäure. Eine vollkommene Entfernung wäre demnach mit Pikrinsäure nur dann möglich, wenn es gelänge, das Pikrat durch irgend ein Mitte vollständig auszuscheiden. Anwendung von Kälte genügt nicht, denn wie oben erwähnt, war die letzte Pikratfraktion schon durch starkes Kühlen mit einer Kältemischung erhalten worden, Lösungsmittel, wie Ligroin, zeigten sich ebenfalls als nicht zweckmäßig. Als letzter Versuch blieb nun die Destillation im Vakuum. Eine Explosion ist bei dem niedrigen Siedepunkt (die Öle sieden in Vakuum bei etwa 80—100°, während Pikrinsäure erst bei 122° schmilzt) nicht zu befürchten. Es zeigte sich jedoch daß, sobald eine gewisse Temperatur erreicht war, eine spontane Dampfentwicklung eintrat, die jedenfalls davon herrührte, daß das Pikrat sich spaltete. Es blieb also nichts übrig, als aus dem Öl die ungesättigten Verbindungen auf andere Weise zu entfernen. Eine vor deren Entfernung vorgenommene Fraktionierung ergab folgendes Resultat:

Siedepunkt	ccm	$D\frac{20}{20}$
bis 170°	12	— —
170 „ 175°	52	0,885
175 „ 180°	92	0,886
180 „ 185°	75	0,889
185 „ 190°	63	0,893
190 „ 195°	37	0,898
195 „ 200°	29	0,897
über 200°	10	— —

Nachweis des Indens.

Die Resultate der Fällung mit Pikrinsäure in den Fraktionen 174—192°, die spezifischen Gewichte der pikratbildenden Anteile

vom Siedepunkt 178–185° und die dort auftretende Anhäufung von Substanz ließen mit großer Sicherheit auf die Anwesenheit von Inden schließen.

Der Beweis, daß ein aromatischer Kohlenwasserstoff vorhanden ist, der in der Orthostellung 2 Kohlenstoffbindungen enthält, wurde durch Oxydation einer Probe von ca. 1 g mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3) erbracht, da diese nach Krämer und Spilker bei Inden günstiger wirkt, als Permanganat oder Chromsäure. Das entstandene Produkt bildete eine harzige Masse aus der durch Sublimieren die charakteristischen Nadeln von Phtalsäureanhydrid erhalten wurden. Diese gaben die Fluoresceïnreaktion. Durch Zusatz von Schwefelsäure polymerisierte das Öl und bildete eine weißliche spröde Masse. Zur Charakterisierung wollte ich nun auch das Pikrat verwenden und stellte mir es in folgender Weise her:

ca. 2 g (2 ccm) der Fraktion 178—180° wurden mit der unzureichenden Menge — 3 g — Pikrinsäure in Alkohol gelöst. Bei der Prüfung unter dem Mikroskop waren nach dem Verdunsten des Alkohols neben den Nädelchen des Pikrats deutlich Tröpfchen von überschüssigem Öl zu erkennen. Dagegen war freie Pikrinsäure nicht vorhanden. Durch Abdampfen auf dem Wasserbad erhielt ich eine ansehnliche Menge eines gelben Produkts, das schon bei 78° zu sintern anfing, um bei 89° zu schmelzen. Nach Ablauf von 3 Stunden wurde der Schmelzpunkt nochmals bestimmt; es ergaben sich 84° bezw. 92°, was jedenfalls mit der leichten Zersetzlichkeit zusammenhängt. Auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen trat das Schmelzen nicht scharf ein.

Die überaus glatte Reaktion der Pikrate mit Ammoniak und Wasser, die bei einiger Vorsicht stets ohne Bildung harziger Produkte verlief, veranlasste mich, einen quantitativen Versuch zu machen. Eine gewogene Menge des Pikrats wurde mit Ammoniak auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdunsten wurde das Schälchen mit Inhalt bis zur Gewichtkonstanz getrocknet und gewogen. Aus dem Gewichtsverlust musste sich theoretisch das Molekulargewicht der gebunden gewesenen Verbindung ergeben. Ich erhielt folgende Zahlen:

Gewicht der angewandten Pikrinsäureverbindung	0,3732 g	0,7373 g
„ „ erhaltenen Ammoniumpikrats	0.2875 „	0,5690 „
Berechnet als Molekulargewicht	90,3	89,8

Das Molekulargewicht des Indens ist aber 116, das von Cumaron 118.

Merkwürdig ist nach diesem Ergebnis, daß unter dem Mikroskop keine freie Pikrinsäure zu erkennen war. Vielleicht befindet sich in dem Öl neben Inden noch ein Körper, der mit 2 Molekülen Pikrinsäure ein Verbindung eingeht. (Vergleiche die Resultate bei der Bromierung).

Die Fraktion 195—200° wurde in gleicher Weise in Pikrat übergeführt. Dieses sinterte bei 91° und schmolz bei 111°, ebenfalls nicht exakt. Die quantitative Zersetzung lieferte ein gleich ungünstiges Resultat. Jedenfalls spielt hier auch die Zersetzlichkeit der Pikrinsäureverbindungen beim Liegen an der Luft eine grosse Rolle, wenn diese auch in vorliegenden Falle durch rasches Arbeiten möglichst ausgeschlossen wurde.

Zum Nachweis des Indens stand mir noch das Bromid zur Verfügung. 10 ccm der Indenfraktion wurden mit 30 ccm Äther gemischt und nun 14 g Brom unter Kühlung zugegeben. Es trat eine tief dunkelrote Färbung ein und schon jetzt entwich Bromwasserstoff. Der Äther wurde durch Evakuieren so gut wie möglich entfernt; als Rückstand blieb ein Öl, das jedoch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Durch Kochen mit sehr verdünntem Alkohol ging aber ein Teil in Lösung; beim Abkühlen fielen prächtige weisse Nadeln aus, die bei 130—131° schmolzen. (Indenoxybromid, das durch diese Reaktionen erhalten wird, schmilzt nach Krämer und Spilker bei 130—131° uncorr.)

Bei längerer Berührung mit Wasser wurde ein kleiner Teil in ein rötlich gefärbtes Harz umgewandelt, das sich von den Kryställchen nicht mehr entfernen ließ.

Für eine Analyse war nicht genügend reines Material erhalten worden.

Prüfung auf Cumaron.

Unter den pikratbildenden Kohlenwasserstoffen vermutete ich neben Inden das von Krämer und Spilker in Steinkohlenteer gefundene Cumaron und dessen Homologe.

Ein Versuch, das Bromid des Cumarons zu erhalten, war ergebnislos verlaufen. Schon auf Zusatz weniger Tropfen Brom trat Rotfärbung ein, und trotz energischer Kühlung mit einer Kältemischung

konnte die Entwicklung bedeutender Mengen Bromwasserstoff nicht vermieden werden. Nach Zugabe der von Krämer und Spilker angegebenen Brommenge fand keine Krystallausscheidung statt, und auch nach dem Abdestillieren der begleitenden Öle in Vakuum trat eine solche nicht ein.

Zum Nachweis erschien mir zweckmäßig, auf die von obengenannten Forschern beobachtete Bildung von Phenolen bei der Destillation des Polymerisationsprodukts zu prüfen. Die Fraktion 185—195° der pikratbildenden Öle (47 ccm) wurde in stark gekühlte Schwefelsäure eingetragen. Unter Auftreten einer dunkelroten Färbung wurde alles condensiert, denn die beim Gießen auf klein geschlagenes Eis erhaltene weiße, spröde Masse erwies sich als vollkommen frei von Ölen. In Äther war sie fast vollständig löslich. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde abgedunstet und der Rückstand durch Erhitzen zersetzt. Es gingen 18,5 ccm eines Öles über, das beim Schütteln mit Natronlauge 1,5 ccm an diese abgab. Der Rückstand war hartes Pech.

Die Fraktion 185—195°, die mit Pikrinsäure keine Fällung mehr gegeben hatte, wurde in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelt. Sie enthielt eine sehr beträchtliche Menge polymerisierbarer Substanzen, denn wie schon oben erwähnt, lassen sich die Pikrate wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht vollkommen entfernen Durch Verdünnen mit Wasser erhielt ich ein weißes Produkt, das allerdings nicht polymerisiertes Öl enthielt. Dieses konnte durch Destillation mit Wasserdampf entfernt werden. Das Polymerisationsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet, dieser abdestilliert und schließlich das rückständige Harz zersetzt. Die Ausbeute bestand in 27 ccm Öl mit 1 ccm in Natronlauge löslichen Anteilen. Hartes Pech, das mit dem vorhergewonnenen 9 g wog, war zurückgeblieben.

Der Gehalt der Zersetzungsöle an Phenolen ist zwar geringer, als ihn z. B. Stoermer und Boes[1]) bei Verarbeitung von Steinkohlenteerprodukten fanden, die Anwesenheit von Cumaron und Homologen dürfte jedoch hinreichend bewiesen sein.

Dieser Versuch zeigte zugleich, daß die Pikratmethode zur Entfernung von ungesättigten Verbindungen dieser Fraktion bei

[1]) B. 33, S. 3013.

weitem nicht ausreicht, denn in der schon mit Pikrinsäure behandelten Flüssigkeit wurden von 100 ccm noch 78 ccm durch Schwefelsäure polymerisiert.

Die gesamte Fraktion 185—195° des Ölgasteers enthielt in 147 ccm nur 22 ccm = 15% nicht polymerisierbare Verbindungen. Schulze[1]) fand für Fraktion 170—210° des Steinkohlenteers 50% mit Schwefel- oder Salzsäure verharzende Substanzen.

Untersuchung der Fraktionen über 200°.

Die bei Verarbeitung des Leichtöls erhaltenen über 200° siedenden Anteile erstarrten beim Abkühlen fast vollkommen. Sie wurden mit den Rückständen der Wasserdampfdestillation vereinigt und durch Abnutschen bezw. Abpressen in einen festen und einen flüssigen Bestandteil getrennt. Letzterer wurde unter Anwendung von Wasserdampf destilliert und in einige Fraktionen getrennt, von denen die ersten beim Erkalten wieder starke Ausscheidung von Naphtalin zeigten, die noch durch Abkühlen mit Kältemischung vermehrt werden konnte.

Die so erhaltenen festen Produkte wurden, da besonders die obengenannten Rückstände sehr unrein waren, nochmals mit Wasserdampf destilliert und die Destillate durch Auspressen von Ölen befreit. Nur unter Anwendung einer Kniehebelpresse gelang dies vollkommen.

Um eventuelle Beimengungen finden zu können, wurde nun die gesamte Naphtalinmenge aus einer kupfernen Flasche mit einem Wurtz'schen Aufsatz destilliert. Hiebei ging fast alles (ca. 2200 g) bei 213° über. Der Schmelzpunkt stimmte genau mit dem eines als Vergleichobjekt benutzten reinen Naphtalins überein.

Da der Geruch, das Verhalten gegen Pikrinsäure und die mikroskopische Prüfung bestätigten, daß das erhaltene Produkt nichts anderes sein konnte, als Naphtalin, wurde von weiteren Beweismitteln abgesehen.

Die abgepreßten Öle wurden aus einem Destilliertopf mit einfachen Aufsatz fraktioniert, und in Anteilen von 5° bezw. 10° Siedepunktsunterschied aufgefangen.

[1]) B. 20, S. 409.

Sie waren hell- bis dunkelgelb gefärbt und dunkelten beim Stehen noch nach; die höher siedenden (über 230°) zeigten schwache violette Fluoreszens. Auch jetzt noch trat bei den unteren Fraktionen Naphtalinausscheidung ein.

Die Resultate der Destillation finden sich in nachstehender Tabelle zugleich mit den spezifischen Gewichten:

Siedepunkt	Gramm	spez. Gew.	Temp.
200 bis 205°	156	0,958	22,5°
205 „ 210 „	87,3	0,970	„
210 „ 215 „	116,9	0,972	„
215 „ 220 „	292	0,982	22°
220 „ 225 „	254	0,985	„
225 „ 230 „	439	0,992	„
230 „ 235 „	289	1,001	„
235 „ 245 „	668	1,002	„
245 „ 250 „	211	1,007	„
250 „ 260 „	205	1,006	„
260 „ 270 „	323	1,014	„
270 „ 280 „	408	1,021	„
Rest	ca. 400	—	—

Von einer weiteren Fraktionierung mußte ich wegen Mangel an Zeit Abstand nehmen. Schlüsse aus den oben gegebenen Mengen der einzelnen Fraktionen und deren spezifischen Gewicht auf das Vorhandensein von chemischen Individuen in diesen zu ziehen, ist ausgeschlossen, da die Trennung noch eine sehr unvollkommene ist.

Die verhältnismäßig große Menge der über 200° siedenden Öle ließ aber doch eine nähere Untersuchung notwendig erscheinen, besonders deswegen, weil das zur Vergasung verwendete Öl hauptsächlich aus zwischen 200 und 300° siedenden Körpern besteht und somit unzersetzt übergegangene sich hier vorfinden müsste.

Von den im Steinkohlenteer gefundenen Ölen kamen besonders die Methylnaphtaline, Methylcumarone und Methylindene inbetracht, während andrerseits ein größerer Gehalt an Olefinen, Paraffinen und Naphtenen zu erwarten war. Die genannten aromatischen Kohlenwasserstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie Pikrate bilden; es war daher anzunehmen, daß mittels dieser irgendwelche nachgewiesen werden konnten.

Hiezu war es aber vor allem nötig, die schon bei den zwischen 174 und 200° siedenden Ölen angewandte Methode der Fällung mit Pikrinsäure eingehend zu studieren.

Über die Pikratmethode und die Untersuchung der zwischen 200 und 230° übergehenden Fraktionen.

Unter Zuhilfenahme der Werke von Beilstein und Ladenburg und aus der Originalliteratur ermittelte ich diejenigen Kohlenwasserstoffe, von denen bekannt ist, daß sie Pikrate bilden, oder daß sie nicht imstande sind, mit Pikrinsäure Verbindungen einzugehen.

Von besonderem Interesse waren mir natürlich die unter 300° siedenden. Eine Zusammenstellung der mir bekannt gewordenen gebe ich in folgender Tabelle.

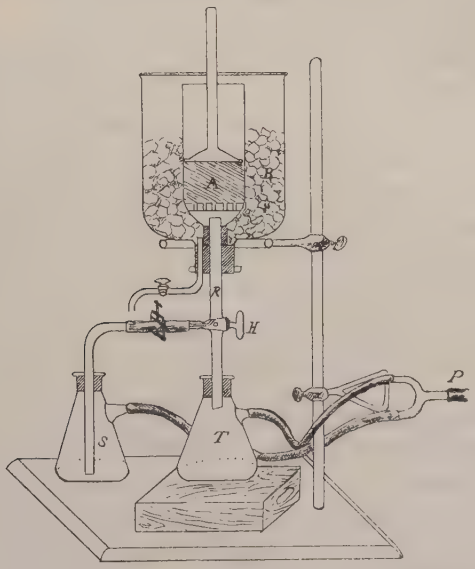
Neben den Kohlenwasserstoffen kommen noch die homologen Cumarone inbetracht, die alle, wie Cumaron selbst, Pikrinsäureverbindungen bilden. Nähere Angaben über diese finden sich in der Abhandlung von Stoermer[1]).

Verschiedene Beobachtungen, die ich bei der Untersuchung der Fraktionen 174—200° machte, veranlaßten mich zu einem Versuch, der auch feststellen sollte, ob sich die Methode der Fällung mit Pikrinsäure dazu eignet, chemische Individuen in reinem Zustand zu isolieren.

Die von 200—230° siedenden Fraktionen wurden, nachdem sie durch Ausfrieren bei —15 bis —18° unter Anwendung der abgebildeten Vorrichtung so gut als möglich von Naphtalin befreit waren, mit Pikrinsäure behandelt. Dies geschah in Fraktionen in der Weise, daß für die ersten 4 Fällungen je 100 g Pikrinsäure in Anwendung kamen, für die folgenden je 50 g. Diese Menge wurde jedesmal unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, das Pikrat durch Abkühlen zur Abscheidung gebracht, abgenutscht und das Öl wieder ebenso behandelt. Die festen Massen wurden durch Abpressen mittels Kniehebelpresse von dem anhaftenden Öl vollkommen befreit. Aus der Mitte der erhaltenen ausserordentlich harten Preßkuchen wurde die Probe zur Bestimmung des Schmelzpunkts und zur mikroskopischen Prüfung entnommen. Die letztere gab

[1]) Ann. 312, S. 237 (1900).

jedoch keine Anhaltspunkte, da im Aussehen der aus Alkohol umkrystallisierten Pikrate nur kleine Verschiedenheiten konstatiert werden konnten; einige waren büschelförmig, andere sternförmig gruppiert, daneben fanden sich gebogene und gerade Nädelchen, sehr oft alle diese Bildungen im gleichen Objekt.



Vorrichtung zum Ausfrieren von Naphtalin[1]).

Das neunte Pikrat zeigte ein anderes Aussehen, als die vorhergehenden; durch Umkrystallisieren entstanden aber wieder die charakteristischen Nadeln, dagegen enthielt das zehnte schon sehr beträchtliche Mengen freier Pikrinsäure, was durch die mikroskopische Prüfung unzweifelhaft festgestellt werden konnte. Auch der Schmelzpunkt zeigt hier eine Abweichung. Fraktion elf wurde durch starkes Abkühlen erhalten. Auch hier machte ich die Beobachtung, daß Pikrate vorhanden sind, die sich in den noch vorhandenen Ölen leichter lösen, als Pikrinsäure.

[1]) Die Verwendung geschah in folgender Weise: Aus *S* wurde Chlorcalciumlösung soweit in die Höhe gedrückt, dass der ganze Raum unter dem Filter davon erfüllt war. Dann wurde das Öl eingefüllt und durch Kältemischung gekühlt. Hierauf wurde die Luftpumpe in Tätigkeit gesetzt, und der Dreiweghahn so gestellt, dass die Chlorcalciumlösung abfloss; als das Öl kam, wurde der Hahn gedreht, sodass nur das Öl in die Flasche *T* floss.

Die Pikrate wurden nun mit Ammoniak zersetzt, die dadurch frei gewordenen Öle mit Wasserdampf übergetrieben, und nach dem Trocknen fraktioniert; vereinigt wurden I mit II, VI mit VII, VIII mit IX und X mit XI. Da die Quantitäten ziemlich große waren, ca. 40—80 g, so konnten die Destillationen gut durchgeführt und deren Ergebnisse ziemlich genau ermittelt werden.

Die Resultate finden sich in nachstehender Tabelle, neben einer die die Schmelzpunkte der Pikrinsäureverbindungen enthält. Bei denselben ist ein allmähliches Abnehmen von 130° (bezw. 132°) bis 75° zu beobachten, die auffallend hohe Zahl für das zehnte im Vergleiche zum neunten und elften weist auf die Anwesenheit freier Pikrinsäure hin. Der Gleichheit der Schmelzpunkte des vierten und fünften entspricht eine Übereinstimmung der Resultate der Destillation der Öle. Sehr schön läßt sich dies aus dem Verlauf der Kurven ersehen, wie die graphische Darstellung des Ergebnisses der Fraktionierung überhaupt ein anschaulicheres Bild gibt.

Unverkennbar ist z. B. das Vorherrschen der Fraktion 220—230° in den zwei ersten Pikraten, das allmähliche Geringerwerden derselben unter Zunahme der höher siedenden und die in den letzten auftretende Anreicherung der niedriger siedenden Anteile.

Deren Siedepunkt, sowie der Schmelzpunkt des Pikrats, lassen mit der Reaktion mit concentrierter Schwefelsäure auf die Anwesenheit von Cumaronhomologen schließen. Es tritt mit solcher eine dunkelrote Färbung, besonders beim Erwärmen, auf; durch Verdünnen mit Wasser verschwindet sie unter Ausscheidung eines weißen, harzigen Produkts.

Jedenfalls zeigt aber das Ergebnis dieser Untersuchung, daß auf diese Weise reine Körper nicht direkt erhalten werden können, und daß die scheinbar günstigen Erfolge bei den Fraktionen 174—200° darauf zurückzuführen sind, daß diese außerdem in überwiegender Menge vorhandenen Inden nur wenig andere Körper enthielten.

Einige Aufschlüsse über die Art der pikratbildenden Öle geben auch die spezifischen Gewichte, deren Bestimmung durchgeführt wurde, wenn die Menge groß genug war, um die Mohr'sche Wage anzuwenden.

Spezifische Gewichte.

S. P.	I & II	III	IV	V	VI & VII	VIII	IX
215 bis 220°	0,994		0,995	0,998		1,007	1,009
220 „ 225°	1,009	1,008					
225 „ 230°	1,015	1,015	1,004	1,001	0,011		
230 „ 240°	1,017	1,018			1,012		

Schmelzpunkte der Pikrinsäureverbindungen.

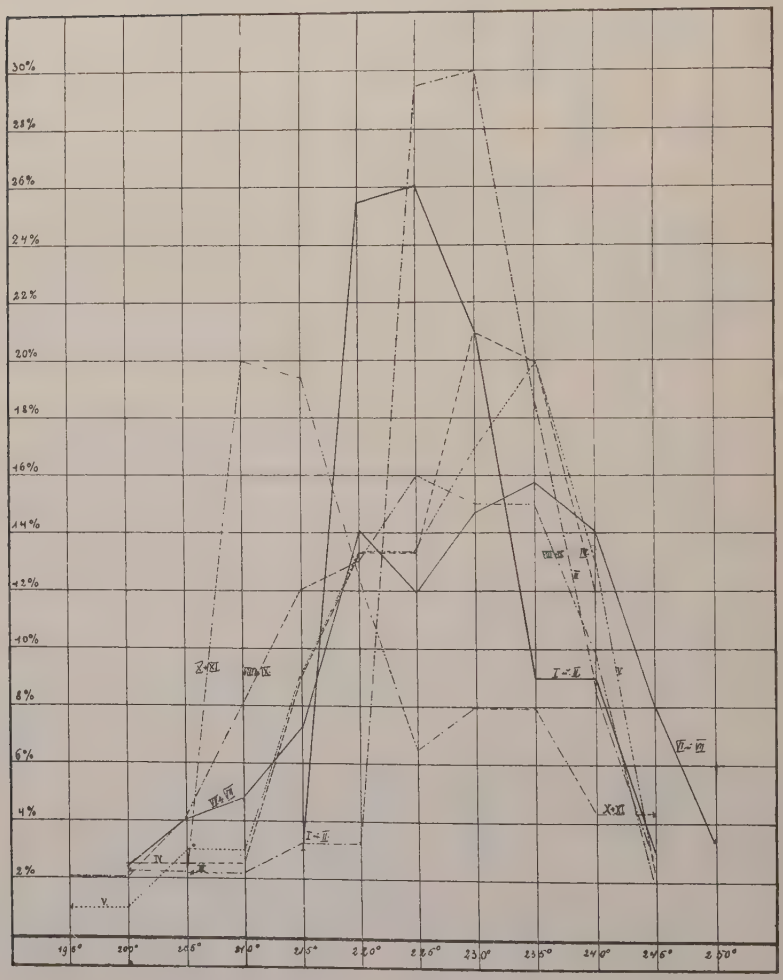
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
130°	132°	117°	113°	113°	111°	105°	99°	86—87°	107°	75°

Mengen der Fraktionen der pikratbildenden Öle in Prozenten.

	I. u. II.	III.	IV.	V.	VI. u. VII.	VIII. u. IX.	X. u. XI.
bis 200°	3,5	4,5	9	2	2,4	4	4,5
200 „ 205°				6	4	4	
205 „ 210°			2,5		4,8	8	20
210 „ 215°	3	6,5	9	9	7,2	12	19,5
215 „ 220°	25,5		26,5	13	14,1	13	12,5
220 „ 225°	26	29,5		13	11,9	16	6,5
225 „ 230°	21	30,0	21	17	14,7	15	8
230 „ 235°	18	18,5	20	20	15,8	15	8
235 „ 240°			12	13	14,1	10	8,5
240 „ 245°	3	2,5		2	8,0	2	
245 „ 250°					3,3	2	9
über 250°							

Destillationskurven

der aus den Pikrinsäureverbindungen wiedergewonnenen Öle.



Pikrinsäureverbindungen von Kohlenwasserstoffen (S. P. unter 300°).

Name des K. W.	Beschaffenheit	Sm. P. des Pikrats
Benzol	hellgelb rhomb. Kryst.	84,3°
Mesitylen	gelbe Blättchen	—
Styrol	— — —	—
1. 2. 3. 4. Tetramethylbenzol	gelbe Nadeln	92° — 96°
Pentamethylbenzol	goldgelbe Nadeln	131°
Hexamethylbenzol	orangegelbe Tafeln	170°
Naphtalin	goldgelbe Nadeln	149°
α-Methylnaphtalin	orangegelbe Nadeln	116° — 117°
β-Methylnaphtalin	tiefgelbe Nadeln	115°
α-Äthylnaphtalin	citronengelbe Nadeln	98°
β-Äthylnaphtalin	gelbe Nadeln	71° (69°)
1. 4. Dimethylnaphtalin	orangegelbe Prismen	141°
β-Dimethylnaphtalin	orangegelbe Prismen	118°
2. 6. Dimethylnaphtalin	orangegelbe Nadeln	142° — 143°
Dimethylnaphtalin (aus Erdöl)	orangegelbe Nadeln	180°
Dimethylnaphtalin (256—258°)	— — —	134°
Propylnaphtalin	citronengelbe Nadeln	89° — 90°
1. 2. 6. Trimethylnaphtalin	orangegelbe Nadeln	122° — 123°
Trimethylnaphtalin (aus Erdöl)	dkl. orangeg. Nadeln	119°
Isobutylnaphtalin	gelbe Nadeln	96°
Tetramethylnaphtalin (aus Erdöl)	rote Nadeln	138°
α-Isoamylnaphtalin	citronengelbe Nadeln	85° — 90°
β-Isoamylnaphtalin	citronengelbe Nadeln	110°
Inden	gelbe Nadeln	98°
Methylinden	gelbe Nadeln	75° — 76°
Acenaphten	orangerote Prismen	161° — 162°
Acenaphtylen	gelbe Nadeln	201° — 202°
α-Naphtylpropen	rote Nadeln	110°

Keine Pikrinsäureverbindung bilden:

Naphtalindihydrür	Ditolylmethan	m-Diäthylbenzol
Naphtalintetrahydrür	Anthracendihydrür	$C_{13}H_{10}$ aus Phtalsäure
Naphtalinhexahydrür	Diphenyl	Benzpinakolin

Prüfung auf Acetylenderivate.

Zur Prüfung auf Acetylenverbindungen der Form R-C≡C-H wurde die Reaktion mit ammoniakalischer Silberlösung benutzt.

Es konnte jedoch mit keiner Fraktion eine charakteristische Fällung erhalten werden. Beim längeren Stehen traten besonders bei den höher siedenden Ölen (über 250°) Trübungen ein, die bald dunkel und schließlich schwarz wurden. Möglicherweise ist dies auf eine reduzierende Wirkung des Öles zurückzuführen. Wären Schwefelverbindungen die Ursache gewesen, so hätte auch Bleiacetat diese Reaktion geben müssen; dies war aber nicht der Fall. Nach mehrtägigem Stehen waren in den meisten Fraktionen unbeträchtliche Trübungen, meist von blaugrauer Farbe, entstanden.

Acetylene, die Metallverbindungen geben, sind demnach höchstens in Spuren vorhanden.

Verarbeitung des Rückstandes und des Schweröls.

Zur Untersuchung des Schweröls ging ich von 7 kg des gelieferten Rückstandes aus. Derselbe wurde in einem großen Destillierapparat, wie er im Anhang beschrieben ist, destilliert. Zu dem Ende wurde der Inhalt der Destillationsblase auf 250° erhitzt, dann Wasserdampf eingeleitet, da man nach Roßmäßler nur so vermeiden kann, daß durch kondensiertes Wasser ein Schäumen eintritt. Der Wasserdampf wurde durch den Überhitzer auf etwa 250° gebracht. Im Verlaufe der Destillation erhöhte ich die Temperatur sowohl des Blaseninhalts, als des Wasserdampfes. Zuerst ging ein bald erstarrendes Öl über. Es enthielt Naphtalin und geringe Mengen von Phenolen. Später waren die Öle dickflüssig, ohne zu erstarren und schließlich zeigten sie beim Abkühlen eine salbenartige Beschaffenheit. Um zu vermeiden, daß sich der Kühler verstopfte, wurde das Wasser in demselben erhitzt und schließlich im Sieden unterhalten. Die Condensation war dadurch allerdings nicht mehr so energisch, aber ein Versuch durch Vorschalten eines Liebig'schen Kühlers zeigte, daß Verluste kaum eintraten. Zum Schlusse der Destillation wandte ich noch ein Vakuum an, indem ich mit der Wasserluftpumpe den Druck auf 400 mm reduzierte. Nachdem 8 Stunden ununterbrochen destilliert worden war, war die Ölmenge im Vergleich zum übergegangenen

Wasser nur noch eine ganz minimale, sodaß eine Fortsetzung der Destillation unnötig erschien. Beim Abkühlen erstarrte der Inhalt der Destillationsblase zu einem harten spröden Pech.

Die öligen Destillate behandelte ich, um eventuell vorhandene Phenole und Basen zu entfernen, mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure. Es gingen tatsächlich geringe Mengen in Lösung. Das Wasser, das bei der Destillation mit übergegangen war, zeigte deutlichen Geruch nach Phenolen und dies war ja auch vorauszusehen, da sich Phenole im Wasser teilweise lösen. Für eine Untersuchung war die Menge zu gering. Das Gleiche gilt von den im Wasser gelösten Basen. Die von Phenolen und Basen befreiten Öle wurden nun weiter destilliert, und zwar die unter etwa 280° siedenden Anteile im luftverdünnten Raum unter Anwendung eines Young'schen Aufsatzes mit Vakuummantel. Die Befestigung im Kolben geschah mittels Kork.

Um den Druck im Apparat konstant auf 15 mm zu halten, wurde der im Anhang beschriebene Apparat benutzt.

Die ersten Destillate enthielten große Mengen Naphtalin, so daß sie im Kühler erstarrten. Dann gingen farblose Öle über, die eine starke violette Fluoreszenz zeigten. Die über 140° (15 mm) siedenden Anteile waren gelb gefärbt und fluoreszierten nicht mehr, beim Stehen färbten sie sich dunkler, Krystallausscheidungen erfolgten nicht.

Als die Temperatur von 180° (15 mm) erreicht war, gelang es nicht mehr die Apparate vakuumdicht zu halten. Die Befestigung des Destillationsaufsatzes mittels Kork erwies sich als unzweckmäßig, da natürlich auch ein Verstreichen mit Collodium nicht mehr ausreichte.

Die Destillation wurde deshalb unter gewöhnlichem Druck fortgesetzt, vorläufig mit der Hälfte der Öle. Als Destilliergefäß diente eine kleine kupferne Blase mit Wurtz'scher Röhre, als Thermometer ein solches mit Stickstofffüllung zur Bestimmung von Temperaturen bis 550°.

Die Destillate waren mehr oder weniger dunkelgelb gefärbt und dunkelten beim Stehen an der Luft stark nach, wobei die meisten tief dunkelgrüne Fluoreszenz annahmen. Stärkere Ausscheidungen von gelber bis grünlichgelber Farbe zeigten die Fraktionen 320—340° und besonders die über 360° siedenden Anteile.

Die begleitenden Öle waren sehr dickflüssig und zäh, sodaß das Absaugen sehr schwierig war. Über 420° ging nichts mehr über. Am Schlusse der Destillation zeigte sich, daß im Gefäß ein schwarzes, hartes Pech zurückgeblieben war. Daß Zersetzung eintrat, ließ sich auch durch den deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch erkennen.

Unter diesen Umständen erschien es notwendig die Destillation der hochsiedenden Öle doch im luftverdünnten Raum durchzuführen was mit dem im Anhang beschriebenen Apparat möglich wurde. In der Tat erwiesen sich die Resultate wesentlich günstiger, als bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck.

So war besonders auffallend, daß z. B. die Fraktion 180—190° beim Abkühlen fast vollkommen erstarrte und bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck auch innerhalb 10°, die Hauptmenge sogar zwischen 317 und 322° überging.

Die Fraktion 190—200° wurde schon in der Vorlage fest, nur durch Anwendung von Säbelvorlagen konnte ein Verstopfen der Röhren vermieden werden. Es mag hier beigefügt werden, daß das im Kolben befindliche Gemisch Körper von mehr als 100° Siedepunktsunterschied enthielt.

Einige Destillate waren so reich an festen Körpern, daß sie direkt auf Tonteller gebracht werden konnten.

Erhebliche Mengen fester, weißer Substanz schieden sich aus der Fraktion 200—210° aus, weniger aus der Fraktion 210—220°. In den Fraktionen 220—230° und 230—240° war die Menge der Ausscheidungen wieder etwas größer, geringer in der von 250—260° siedenden.

Die Fraktionen 260—280°, 280—300° und 300—320° erstarrten teilweise; die beiden letzteren zu gelben Substanzen von honigartiger Consistenz. Eine Probe der Fraktion 300—320° wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Sie ging zwischen 450 und 476° über, also bedeutend höher, als die höchst siedenden Anteile der Destillation unter gewöhnlichen Druck (siehe oben).

Beim Stehen trat auch bei den Vakuumdestillaten ein Nachdunkeln ein, doch war die Neigung der einzelnen Fraktionen hiezu sehr verschieden. Einige, besonders die höher siedenden waren selbst nach wochenlangem Stehen nicht grün geworden und besonders die festen Ausscheidungen behielten ihre Farbe bei, im

Gegensatz zu den Produkten der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Da über die flüssigen Bestandteile der hoch siedenden Teeröle noch wenig bekannt ist, beschränkte ich mich hauptsächlich auf die Untersuchung der festen Körper, die ja auch technisches Interesse besitzen.

Untersuchung der Fraktion 180—190° (15 mm).

Diese Fraktion enthielt eine bedeutende Menge eines weißen Produktes, so daß sie teilweise schon im Kühlrohr erstarrte. Eine Probe bei gewöhnlichem Druck destilliert, ergab 315—325° als Siedepunkt.

Durch Abnutschen trennte ich die festen und flüssigen Anteile; letztere, ein gelb gefärbtes Öl, wurde nicht weiter untersucht. Das feste Produkt löste sich fast vollständig in heißem Essigester. Beim Abkühlen schieden sich geringe Mengen von grünlichen, krystallinischen Blättchen vom Sm. P. 215° aus. Die Essigesterlösung ging zum größten Teil verloren, da der Kolben sprang und der Inhalt verbrannte. Was zu retten war, wurde durch Destillation und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Zuerst wurde ein Produkt vom Sm. P. 140° erhalten, durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol fiel der Schmelzpunkt auf 105—110°, und schließlich auf 99°. Dieser Schmelzpunkt konnte durch weiteres Umkrystallisieren der Substanz nicht mehr herabgesetzt werden. Das Endprodukt war weiß und feinkrystallinisch. Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung entstand ein dichter, dunkelgelber Niederschlag aus feinen Nädelchen, dessen Schmelzpunkt bei 143—145° lag. Die Pikrinsäureverbindung des Phenanthrens schmilzt bei 144°. Dies läßt darauf schließen, daß diese vorlag, umsomehr als der Schmelzpunkt des Phenanthrens bei 100° liegt, und das zur Pikratbildung verwendete Produkt bei 99° schmolz. Zum sicheren Nachweis des Phenanthrens wurde noch das Chinon hergestellt, das bei 197° schmolz. Mit gewöhnlichem, also thiotolenhaltigem Toluol gab dieses Chinon die Laubenheimer'sche Reaktion.

Untersuchung der Fraktion 190—210° (15 mm).

Der bei 190—210° siedende Anteil war sehr reich an festen Substanzen. Durch Absaugen wurde ein weißer Kuchen erhalten,

aus dem durch Abpressen ölige Anteile vollkommen entfernt wurden. In Essigester löste sich nur ein geringer Teil, der Rückstand schmolz glatt bei 213° (corr.). Durch wiederholtes Umkrystallisieren konnte der Körper in glänzenden Blättchen erhalten werden, der Schmelzpunkt änderte sich nicht mehr. Mit Pikrinsäure in benzolischer Lösung entstand eine in roten Nadeln krystallisierende Verbindung. Zum Nachweis, daß der vorliegende Kohlenwasserstoff Anthracen war, wurde noch das Chinon hergestellt, dessen Eigenschaften tatsächlich mit denen des Anthrachinons übereinstimmten.

Untersuchung der Fraktion 230—240° (15 mm).

Der in dieser Fraktion enthaltene feste Körper wurde durch Abnutschen, Abpressen und Abwaschen mit Petroläther als grünlich weißes Pulver vom Schmelzpunkt 120—140° erhalten. Die Prüfung auf Acridin durch Extraktion mit Säure ergab dessen Abwesenheit, denn eine fluoreszierende Lösung war nicht entstanden.

Durch Behandlung mit wenig Schwefelkohlenstoff erhielt ich eine dunkelgrüne Lösung und einen schwach violettgefärbten Rückstand (Schmelzpunkt 145°). Dieser ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren. Ich stellte auf diese Weise 5 Fraktionen her, die alle bei 149° (uncorr.) schmolzen. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff war im offenen Gefäß stehen geblieben. Durch Verdunsten schieden sich prächtige, glänzende Krystalle aus, die jedoch durch ein grünes Produkt verunreinigt waren. Sie wurden deshalb wieder gelöst, die Lösung durch Behandlung mit Knochenkohle entfärbt und in einem hohen Reagenszylinder eine ganz allmähliche Verflüchtigung des Lösungsmittels bewirkt. Auf diese Weise erhielt ich schwach gelbgefärbte, glasglänzende, anscheinend rhombische Krystalle, die ziemlich groß und sehr schön ausgebildet waren. Der Schmelzpunkt lag bei 148—149°. Demnach lag der gleiche Körper wie im Rückstand vor (vergl. oben). Beide zeigten auf einem Objektträger umkrystallisiert unter dem Mikroskop übereinstimmende Krystallform und erwiesen sich als vollkommen einheitlich. Das Pikrat, das aus alkoholischer Lösung in prächtigen roten Nadeln angeschossen war, hatte einen Schmelzpunkt von 220°.

Mit Chromsäure in Eisessig konnte der Kohlenwasserstoff zu einem Chinon oxydiert werden, das beim Verdünnen der

Lösung mit Wasser als braunes Pulver ausfiel. In Alkohol war dasselbe löslich und gab auf Zusatz von Natronlauge die für Pyren charakteristische bordeauxrote Färbung.

Für diesen Kohlenwasserstoff sprechen auch die Lösungsverhältnisse, der Schmelzpunkt, Farbe, Form und Schmelzpunkt des Pikrats, die Oxydierbarkeit mit Chromsäure und schließlich noch die Krystallform.

Eine Analyse war unter diesen Umständen überflüssig.

Untersuchung der Fraktion 240—250° (15 mm).

Eine größere Menge fester Körper enthielt auch Fraktion 240—250°; diese wurden durch Abnutschen und Abpressen von begleitenden Ölen befreit und schließlich zur vollständigen Entfernung derselben mit Petroläther extrahiert. Es hinterblieb ein grünlichweißer Rückstand, der zwischen 100 und 140° schmolz. In Schwefelkohlenstoff war er sehr leicht löslich. Die Lösung wurde filtriert und dann durch Verdunsten eingeengt, es schieden sich Krystallblättchen aus, die bei 139° sinterten und bei 142° schmolzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ergaben sich die gleichen Daten. Auch nach dem Kochen mit wenig Salpetersäure in alkoholischer Lösung änderte sich der Schmelzpunkt nicht, trotzdem die grünliche Farbe verschwunden war.

Die Mutterlauge gab beim Verdunsten als Lösungsmittel einen festen Rückstand von Schmelzpunkt 90 130°. Durch fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol erhielt ich zuerst Blättchen von Schmelzpunkt 130°, dann solche von Schmelzpunkt 115° und einen Rückstand, der bei 116° schmolz. Die Mengen dieser Nebenprodukte waren jedoch zu gering für eine weitere Untersuchung.

Die Krystallblättchen von Schmelzpunkt 142° (vergl. oben) gaben mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung rote Nadeln von Schmelzpunkt 220°. Mit Chromsäure entstand ein Chinon, das die gleichen Eigenschaften zeigte, wie das aus Fraktion 230—240° gewonnene Pyrenderivat. Daraus geht hervor, daß das aus Fraktion 240—250° gewonnene feste Produkt der Hauptsache nach Pyren ist, jedoch geringe Mengen eines verhältnismäßig schwer entfernbaren Körpers enthält, der ebenso wie sein Pikrat, einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigt.

Untersuchung der Fraktion 260—280° (15 mm).

Durch ihre Größe und den hohen Gehalt an festen Produkten fiel dann die Fraktion 260—280° auf. Das Abnutschen der salbenartigen Masse war ziemlich schwierig, da das Öl dickflüssiger, als bei den vorigen war und die teilweise krystallinischen Ausscheidungen bald eine dichte Schicht bildeten.

Durch Vermischen mit Äther konnte diesem Übelstand abgeholfen werden. Ich erhielt neben orangegelbgefärbtem Öl ein gelbgrünes Pulver. Dieses war in kaltem Essigester schwer, leichter in heißem löslich und schied sich aus diesem in grünlichen, glänzenden Blättchen aus. In concentrierter Schwefelsäure lösten sie sich mit schmutzigvioletter Farbe. Der Schmelzpunkt lag bei 250—252° (corr.). Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff stieg er auf 255°. Zur Entfernung der grünen Farbe wurde längere Zeit mit einer Lösung von wenig verdünnter Salpetersäure in Alkohol gekocht. Die Blättchen zeigten nun nur noch einen schwach rötlichen Ton; der Schmelzpunkt hatte sich nicht verändert.

Da es wahrscheinlich war, daß Chrysen vorlag, suchte ich nach einem Derivat, durch das dasselbe sicher charakterisiert ist; eine solche ist das Chinon. 1 gr des Produktes wurden fein gepulvert, mit 20 gr Eisessig verrieben, in einem Rundkolben zum Kochen erhitzt und allmählich eine Lösung von 1 gr Chromsäure in 10 gr Eisessig zugegeben. Nach beendigter Reaktion wurde ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Beim Abkühlen schieden sich prächtige rote Nadeln vom Schmelzpunkt 235° aus, die sich durch Verbrennen auf dem Platinblech als frei von anorganischer Substanz erwiesen. Eine geringe Menge konnte noch durch Verdünnen mit Wasser ausgefüllt werden.

Das Chinon löste sich mit prächtig kornblumenblauer Farbe in conc. Schwefelsäure, was auf Chrysenchinon hinweist, denn Liebermann schreibt: „Dieses Erkennungszeichen ist so scharf, daß sich schon unwägbare Stäubchen Chrysenchinon auf das Bestimmteste erkennen lassen".

Von dem erhaltenen Chrysenchinon wurden 2 Analysen gemacht, die wohl übereinstimmten, aber um 1% von der Theorie abwichen.

Dies läßt sich jedenfalls dadurch erklären, daß unverändertes Chrysen, dessen Entfernung nach Liebermann nur äußerst schwer gelingt, beigemengt war.

Der Destillationsrückstand.

Das bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf erhaltene Pech wog 3900 g. Es war schwarz, glänzend, hart und sehr spröde. Der Bruch war muschelig.

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs wurde es nach der Methode von Krämer mit der 40 fachen Menge Xylol extrahiert. Aus 50 g Pech wurden 24 g eines feinen, rußartigen schwarzen Pulvers erhalten. Der in Xylol lösliche Teil wurde im Vakuum destilliert, er ging über 300° (15 mm) über und bildete eine gelbliche harzige Masse, die keine krystallinischen Ausscheidungen zeigte.

Quantitative Zusammensetzung des Rückstands.

Um ein ungefähres Bild der quantitativen Zusammensetzung des Rückstands zu erhalten, wurde eine Probe von 886 g aus einem kupfernen Destilliertopf bei gewöhnlichem Druck destilliert. Hiebei wurden folgende Fraktionen erhalten:

190 bis 230°	23 ccm	280 bis 290°	22 ccm
230 „ 240°	67 „	290 „ 300°	23 „
240 „ 250°	35 „	300 „ 310°	30 „
250 „ 260°	39 „	310 „ 320°	26 „
260 „ 270°	20 „	320 „ 330°	25 „
270 „ 280°	20 „	330 „ 360°	59 „

Bei 350—360° traten gelbe Dämpfe und starker Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, woraus auf eintretende Zersetzung geschlossen werden konnte.

Die Fraktionen bis 250° waren goldgelb, und zeigten grüne Fluoreszenz. Beim Abkühlen erstarrten sie teilweise unter Ausscheidung von Naphtalin. Durch Absaugen konnte dasselbe in einer Menge von 29 g = 2,6% des Teers erhalten werden.

Die Fraktionen 250—310° waren gelb, nach 2 tägigem Stehen war die Farbe dunkelgrün geworden; feste Körper hatten sich nicht ausgeschieden.

Die über 310° übergegangenen Destillate waren dickflüssig und tief dunkelgelb gefärbt. Sie erstarrten teilweise. Der feste Körper wurde abgesaugt und als Rohanthracen bestimmt, es waren 6,4 g = 0,58% des Teers Der Rückstand war ein schwarzes, hartes Pech und fiel in einer Menge von 52,8% des Rückstands = 43% des Teers an.

Die sauren und basischen Bestandteile des Teeres.

Wie schon erwähnt, wurde sowohl im Leichtöl, als auch im Rückstand die Anwesenheit saurer und basischer Bestandteile konstatiert.

Eine quantitative Bestimmung der Phenole wurde nur in den unter 250° siedenden Ölen gemacht, indem die Volumabnahme durch Ausschütteln mit Natronlauge ermittelt wurde. In dieser lösten sich von 200 ccm Leichtöl 5 ccm.

Bestätigt wurde dies dadurch, daß bei der Verarbeitung der 20 l Leichtöl etwa 500 ccm rohe Phenole gewonnen wurden.

Zu einer Untersuchung reichte die Zeit nicht aus, auch erschien eine solche bei der immerhin geringen Menge (0,33% des Teers) kein größeres technische Interesse zu haben. Eine fraktionierte Destillation ergab folgendes Resultat:

Vorlauf		7	ccm Öl und 15 ccm Wasser
190 bis	200°	25	„
200 „	205°	55	„
205 „	210°	30	„
210 „	215°	24	„
215 „	220°	13	„
220 „	225°	8	„
225 „	230°	5	„
230 „	235°	4	„
Rest		14	„

Die Phenole des Schweröls, deren Menge nur unbedeutend war, gingen durch Springen des Kolbens verloren.

Basen war nur in ganz geringer Menge vorhanden, sodaß eine Bestimmung nicht durchführbar war. Zweifellos ist die Hauptmenge derselben Pyridin.

Ergebnis der Untersuchung des Ölgasteers.

In dem vorliegenden Teer konnte die Anwesenheit folgender Körper konstatiert werden:

Wasser	Pseudocumol	Pyren
Benzol	Mesitylen	Chrysen
Heptan (?)	Hydrinden (?)	Thiophen
Toluol	Inden (und Homologe ?)	Thiotolen
o-Xylol	Cumaron (und Homologe)	Thioxen
m-Xylol	Durol (?)	Kresole
p-Xylol	Naphtalin (u. Homologe ?)	Pyridin
Äthylbenzol	Phenanthren	freier Kohlenstoff
Styrol	Anthracen	

Dagegen ergab sich die Abwesenheit folgender Körper:

Schwefelkohlenstoff
Trimethylthiophen (?)
Acridin
Phenol (?)
Höhere Olefine als Heptylen
Acetylenkohlenwasserstoffe der Form R-C ≡ C H.

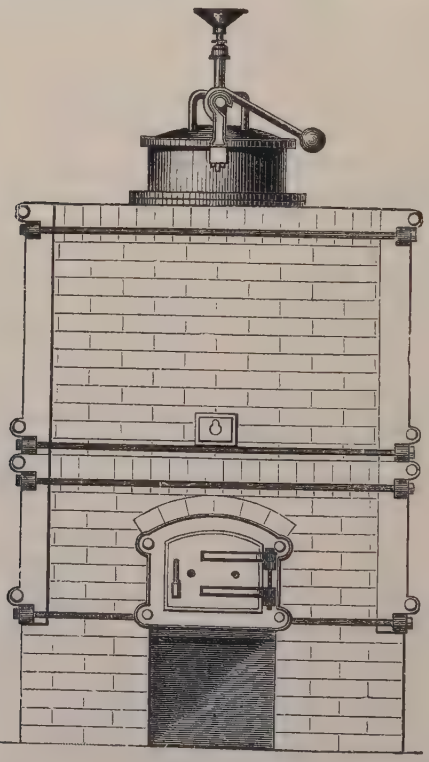
Aus den Ergebnissen der fabrikmäßigen Verarbeitung des Teers auf Leichtöl und Rückstand und der quantitativen Zusammensetzung dieser beiden Anteile konnten die Mengen der besonders wichtigen Bestandteile annähernd richtig ermittelt werden.

Benzol	1,0 %	Naphtalin . .	4,9 %
Toluol	2,0 „	Rohanthracen . .	0,58 „
Xylole	1,3 „	Asphalt . . .	22,0 „
Verharzbare Öle unter 150°	1,0 „	freier Kohlenstoff .	20,5 „
Öle vom Sd. P. 150—200°	1,5 „	Phenole . . .	0,3 „
Öle „ „ 200—300°	26,6 „	Basen . .	Spuren
Öle „ „ 300—360°	12,6 „	Wasser . . .	4 „

Die in vorstehender Tabelle angegebenen Werte geben die Mengen von Benzol, Toluol und Xylol an, die wirklich vorhanden sind. Ob es möglich ist, durch technische Operationen soviel zu erhalten, kann ich nicht entscheiden. Der Wert für Naphtalin gibt an, wieviel reines Naphtalin (Sm. P. 78°) aus dem Leichtöl und dem Schweröl gewonnen worden ist.

Das Verfahren der Ölgasfabrikation.

Schon in der Einleitung ist darauf hingewiesen, daß die Zusammensetzung des Teeres von der Konstruktion des Vergasungsapparates und von der Art des Ausgangsmaterials abhängig ist. Nachdem die gestellte Aufgabe ausdrücklich hervorhebt, daß der nach dem Verfahren, welches die kgl. bayer. Staatseisenbahnverwaltung anwendet, gewonnene Teer zu untersuchen sei, scheint

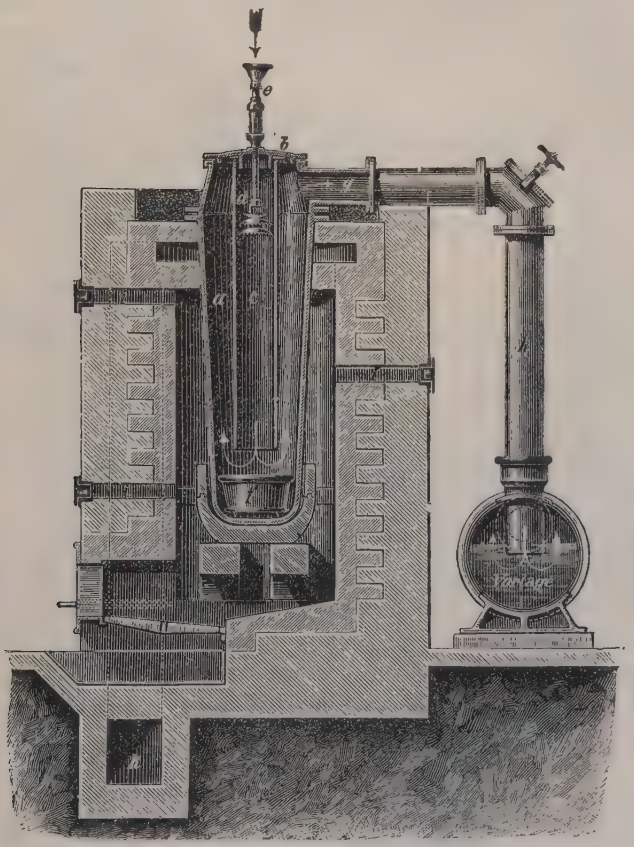


Kleiner Apparat zur Ölgasgewinnung. (Aussenansicht.)

es wünschenswert auf dieses näher einzugehen und besonders darauf hinzuweisen, wodurch sich dieses Verfahren von den anderen gebräuchlichen unterscheidet.

Es kommen im wesentlichen drei inbetracht, deren wichtigste Verschiedenheiten in der Form und Einmauerung der Retorte zu suchen sind. Hirzel wendet eine liegende Retorte an. Pintsch verwendet eine Doppelretorte, deren eine zur Verdampfung, deren andere zur Vergasung des Öles dient. Die Fa. Schumann & Küchler, die die Apparate für die Ölgasanstalt der Staatseisenbahn lieferte, verlegt wieder beide Prozesse in eine Retorte, die meistens stehend, seltener liegend eingemauert ist.

Das Verfahren beruht darauf, daß das einfließende Öl in



Kleiner Apparat zur Ölgasgewinnung. (Querschnitt.)

Dampf übergeführt wird und dieser sich dann an den heißen Retortenwänden unter Ausscheidung von Retortengraphit zum größten Teil in gasförmige Körper spaltet. Daneben entstehen condensierbare

Produkte, die sich mit unverändertem Öl in der Vorlage und im Condensator als Teer ansammeln. Dieser bildet den sogenannten Ölgasteer, dessen Untersuchung Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist.

Das Gas wird fast immer noch einer Reinigung unterworfen, zumal wegen der Schwefelverbindungen. Dies geschieht, nachdem es vorher im Condensator und im Wäscher abgekühlt und von den flüssigen condensierbaren Bestandteilen getrennt worden ist, in der beim Steinkohlengas üblichen Weise. Die bei diesem zur Entfernung von Stickstoffverbindungen angewandten Apparate sind überflüssig, weil der Gehalt an diesen ausserordentlich klein ist.

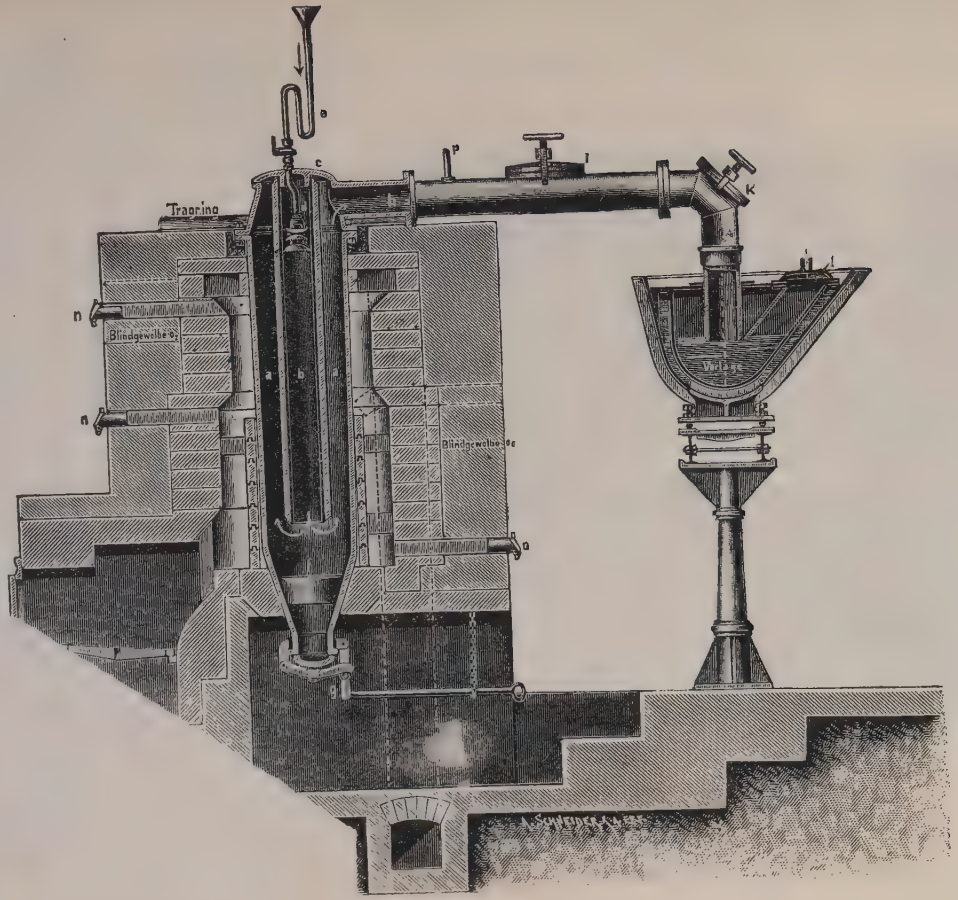
Die Einrichtung der Retorten läßt sich am besten aus den beigefügten Abbildungen [1]) ersehen. Die Figur auf Seite 85 zeigt einen Retortenofen mit stehender Retorte für eine Stundenleistung von 20 cbm im Querschnitt, während sich die Aussenansicht auf Seite 86 findet.

Die Retorte ist mit selbstdichtendem Deckel *c* versehen, an dem das Verdampfungsrohr *b* mit Ölverteiler *d* lösbar eingeschraubt ist. Das Vergasungsöl läuft durch Öleinlauftrompete *e* auf den Ölverteiler, von diesem an den Innenwandungen des Verdampfungsrohres nach unten, in diesem verdampfend. Die Dämpfe steigen zwischen Verdampfungsrohr und Retortenwandungen in der Pfeilrichtung nach oben, beim Aufstieg völlig vergasend. *f* ist ein leicht ausziehbarer Graphit- und Schmutzfänger, *g* ist ein, am Retortenboden befindlicher, aus der Entfernung lösbarer Retortenverschluß, *n* sind Schaulöcher, *i* ist das Retortenabgangsrohr mit Räumdeckel. Die Vorlage ist mit Wasserkühlmantel ausgerüstet und mit Räumöffnung *l*, durch die die Vorlage in ihrer ganzen Länge auch während des Betriebes geräumt werden kann. Durch zwei Blindgewölbe ist das Ofeninnere leicht zugänglich gestaltet.

Die Figur auf Seite 82 stellt die Aussenansicht und die Figur auf Seite 83 den Querschnitt eines kleineren Apparates zur Ölgasgewinnung dar, bei dem die Retorte in einer Chamotte-Schüssel ruht.

---

[1]) Der Firma Schumann & Küchler, Erfurt danke ich auch an dieser Stelle bestens für Überlassung der Galvanos. Die Beschreibung der Apparate entnehme ich dem Prospekt dieser Firma.

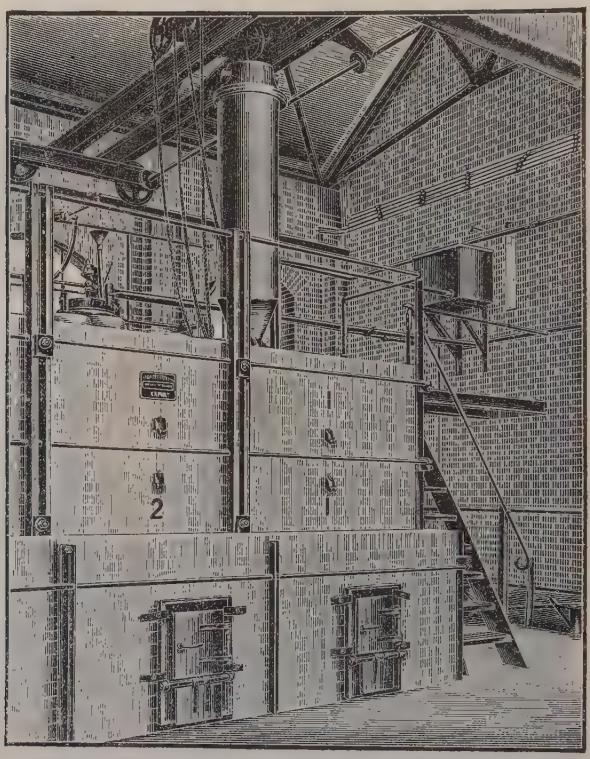


Retortenofen
mit
stehender Retorte
für
20 Cubikmeter
Stundenleistnng.

(Querschnitt.)

Retortenofen mit stehender Retorte für 20 Cubikmeter Stundenleistung.

(Aussenansicht.)



Untersuchung
des zur Vergasung verwendeteten Öles.

Von dem Braunkohlenteeröl, welches die kgl. bayer. Staatseisenbahn zur Gasgewinnung verwendet, hatte ich eine Probe erhalten. Seine Prüfung konnte ich nur auf Feststellung der allerwichtigsten Eigenschaften beschränken, vor allem auf diejenigen, die eventuelle Abweichungen der Zusammensetzung des Ölgasteers von der des Steinkohlenteers erklären.

Die Siedeanalyse ergab:

(190°)	bis	220°	5,5 %
220	„	240°	17,0 „
240	„	260°	21,5 „
260	„	280°	22,5 „
280	„	300°	17,5 „
300	„	320°	8,5 „
320	„	360°	1,5 „
Rest			6,0 „
			100,0 %

Mit concentrierter Schwefelsäure wurden alle Fraktionen zum Teil verharzt, wobei rote bis braune Färbung eintrat, die jedoch beim Verdünnen mit Wasser unter Übergang in eine weiße milchige Trübung verschwand.

Nicht verändert wurden, selbst bei Anwendung von rauchender Säure ca. 50 % (in den gleichen Fraktionen des Teers ca. 3 %).

Mit Pikrinsäure gaben alle Fraktionen Fällungen von glänzenden Nädelchen, die bei den niedriger siedenden orangegelb, bei den höher siedenden bronzefarben waren. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf dem Objektträger erhielt ich feine Nädelchen, die, mit dem Mikroskop betrachtet, Verschiedenheiten aufwiesen, indem die der niedriger siedenden Öle büschelförmig gruppiert, teilweise gekrümmt und gleichmäßig dünn waren, während die der höher siedenden, beiderseitig zugespitzt, wie lang ausgestreckte Pyramiden aussehen und einzeln nebeneinander lagen. Obwohl die aus dem Ölgasteer gewonnenen Fraktionen von entsprechenden Siedepunkten das gleiche mikroskopische Bild zeigten, ist damit ein unbedingter Beweis für das Vorhandensein unveränderten Gasöls im Teer nicht erbracht. Hiezu wäre es nötig dessen Zusammensetzung zu kennen, doch weiß man von den pikratbildenden Bestandteilen desselben bis jetzt anscheinend noch gar nichts, wenn auch schon Oehler[1]) auf das Vorhandensein von solchen in den Destillaten 200—450° hinwies.

[1]) Z. f. angew. Ch. 1899, S. 561.

Anhang.

Beschreibung der Destillationsapparate.

Die zur Destillation des Rückstandes und der über 170° siedenden Anteile des Leichtöles verwendeten kupfernen Apparate wurden nach meinen Angaben hergestellt. Da sie sich als zweckmäßig erwiesen, sei in Folgendem eine Beschreibung an der Hand der beiliegenden photographischen Aufnahme und schematischen Zeichnung gegeben. Als Destillationsgefäße dienten aus Kupfer getriebene Blasen; für große Quantitäten eine solche von 12 l, für kleinere eine solche von 5 l Inhalt. Die konstruktive Ausführung ist bei beiden die gleiche und zwar derartig, daß man sowohl mit überhitztem Wasserdampf, als auch unter vermindertem Luftdruck destillieren kann. Die Verschraubungen sind so angebracht, daß der Dampfentwickler und Überhitzer, sowie der Kühler für beide passen. Sowohl die beträchtliche Wandstärke, als auch die gewölbte Form des Bodens, machen ein Eindrücken desselben beim Destillieren im Vakuum unmöglich. Der mit einem großen Flanschring befestigte Helm verjüngt sich zu dem von der Mitte abgehenden Dampfableitungsrohr, welches einen Tubus zum Einsetzen eines Thermometers behufs Messung der Temperatur der übergehenden Dämpfe trägt. Die Flansche ermöglicht ein bequemes Abnehmen des Oberteiles zur Nachfüllung und leichten Reinigung. Das Rohr zur Zuleitung des überhitzten Wasserdampfes reicht bis auf den Boden der Blase. Sein Ende ist an der Unterseite siebartig durchlöchert, so daß der einströmende Dampf nach unten wirkt und ein Anbrennen nach Möglichkeit vermieden wird. Ein unten verschlossenes, bis auf den Boden reichendes Rohr dient zum Einsetzen eines Thermometers, um die Temperatur des Blaseninhalts zu messen. Alle Verbindungen sind hart gelötet, so daß Destillationen bei den höchsten Temperaturen ausgeführt werden können. Die Destillationsblasen sind in eiserne Heizmäntel eingesetzt; dies erwies sich vorteilhafter als die Anwendung eines Dreifußes, da die Erhitzung eine gleichmäßigere und

die Ausnützung der Wärme eine bessere ist. Beim größeren Apparat wurde ausserdem ein Abzugskamin für die Verbrennungsgase angebracht.

Als Dampfentwickler dient ein kleiner kupferner Kessel von etwa 7 l Inhalt mit flachem Boden. Der Wasserstandmesser erlaubt eine stetige Kontrolle des verbrauchten Wassers; ein Manometer zeigt den im Kessel herrschenden Druck an; durch den aufgesetzten Trichter kann leicht Wasser nachgefüllt werden. Es hat sich gezeigt, daß eine Füllung für mehrere Stunden ausreicht, das Nachfüllen jedoch rasch erledigt ist und nur geringen Zeitverlust verursacht, wenn man heißes Wasser anwendet. Auch dieser Apparat ist mit einem Heizmantel versehen.

Zur Dichtung dienen sowohl bei den Destillationsblasen, als beim Dampfkessel Ringe aus dichter Pappe, die sich sehr gut bewährte.

Bevor der Dampf in den Überhitzer kommt, wird er durch den Condenswasserabscheider von mitgerissenem Wasser befreit. Die Einrichtung desselben ist aus der Durchschnittszeichnung zu ersehen. Als Dampfüberhitzer dient ein ca. 3 m langes Rohr, das zu einer konischen Spirale gewunden ist. Ein Mantel aus Eisenblech verhindert auch hier einen übermäßigen Wärmeverlust.

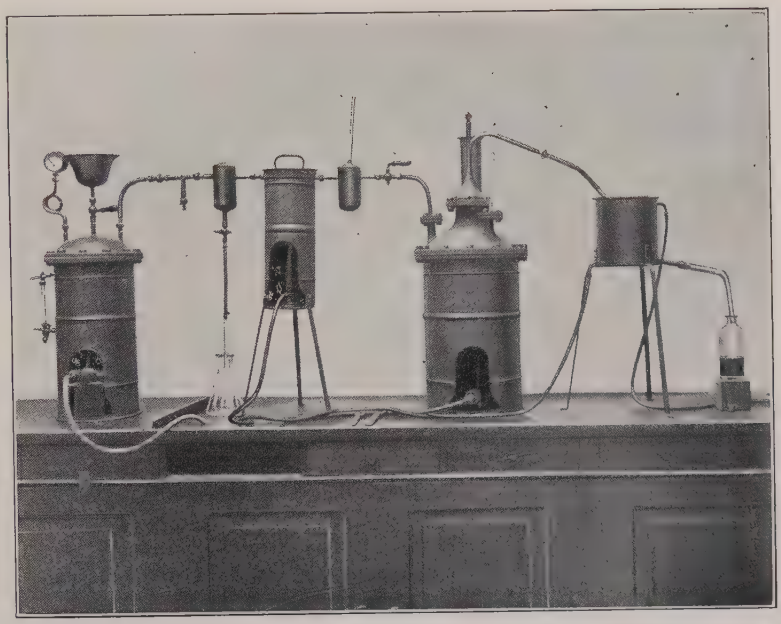
Bevor der überhitzte Dampf in die Blase gelangt, hat er den Stutzen *T* zu passieren. In demselben befindet sich ein unten geschlossenes Rohr zum Einsetzen eines Thermometers, um die Temperatur des Dampfes zu messen. Durch die Größe des Stutzens wird ein Ausgleich der Temperatur erreicht. Wärmeverluste werden durch Umhüllen mit einer dicken Lage von Asbest verhindert; eventuell kann durch Unterstellen einer Flamme eine noch stärkere Erhitzung erreicht werden. Um den überhitzten Dampf vor Abkühlung zu schützen, ist es nötig die Verbindungsröhre zwischen Stutzen und Destillationskessel sehr gut zu isolieren; hierzu eignet sich Asbestschnur vorzüglich.

Die Erhitzung der Apparate geschah mit Gas unter Anwendung von Bunsen- oder Fletscherbrennern, letztere verdienen den Vorzug.

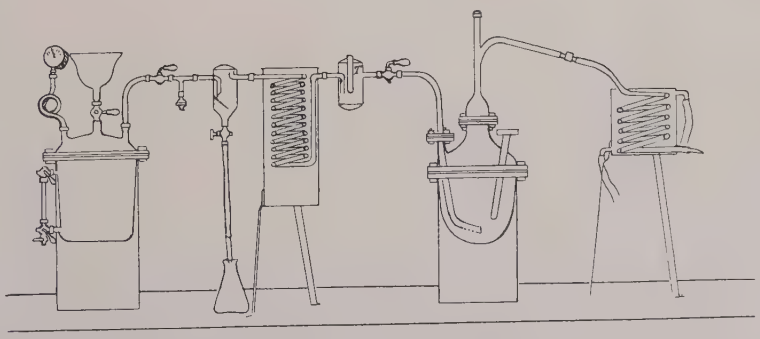
Der Kühler besteht aus einer kupfernen Schlange von 3 m Rohrlänge, die in ein Gefäß eingelöthet ist. Dieses ist derart gewählt, daß bei der Destillation von hoch siedenden Ölen das Kühlwasser mittels einer Flamme direkt erhitzt und eventuell im

Destillations-Apparat.

(Aussen-Ansicht.)



(Querschnitt.)



Sieden erhalten werden kann. Der Auslauf wurde deshalb so hoch über den Boden angebracht, um die für die Destillation im Vakuum nötigen komplizierten Vorlagen leicht anbringen zu können.

Für die Destillation kleinerer Mengen wurden kupferne Destillationstöpfe angewendet. Die durch Klammern befestigten Deckel hatten beim größeren (1 l Inhalt) 3 Tuben, bei den kleineren (250 ccm und 500 ccm) nur 1 Tubus. [1])

Zur Destillation kleinerer Mengen im Vakuum erwiesen sich diese Gefäße weniger geeignet, da eine Kontrolle der Destillation infolge der Undurchsichtigkeit natürlich ausgeschlossen war und auch das Abdichten große Schwierigkeiten machte.

Über den verbesserten Druckregler für die Destillation unter vermindertem Druck.

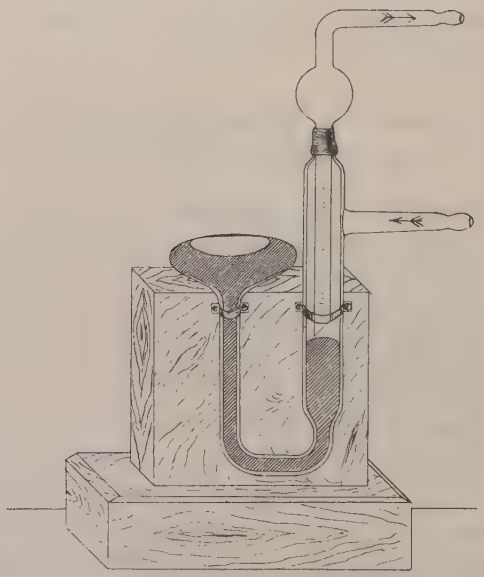
Bei der Destillation der zwischen 170 und 200° siedenden Anteile des Leichtöls hatte sich der störende Einfluß der Druckschwankungen gezeigt, die bei Anwendung von Wasserluftpumpen leicht auftreten. Zur Vermeidung derselben war es nötig, einen automatisch wirkenden Apparat einzuschalten, da eine fortwährende Regulierung mit der Hand zu zeitraubend gewesen wäre.

Vorrichtungen zu diesem Zweck sind schon einige ersonnen worden, doch kommen bei den meisten Schläuche und Hähne in Anwendung, die sich sehr leicht in nachteiliger Weise verändern. Deren Anwendung mag ja nötig sein, wenn die Regulierung innerhalb weiter Grenzen möglich sein soll, doch wird durch dieselben die Genauigkeit jedenfalls beeinträchtigt. Vakuumdestillationen werden aber fast durchwegs bei möglichst niedrigem Druck durchgeführt, denn der Hauptvorteil derselben, die Herabsetzung des Siedepunkts unter dem Zersetzungspunkt macht sich bei sehr vielen Körpern erst unterhalb 25—50 mm geltend. „Ein Sieden in einem sogenannten halben oder viertels Vakuum ist zwecklos". [2])

[1]) Alle kupfernen Apparate wurden in der Werkstätte von A. Konrad, München, Falkenstr. 45 hergestellt.

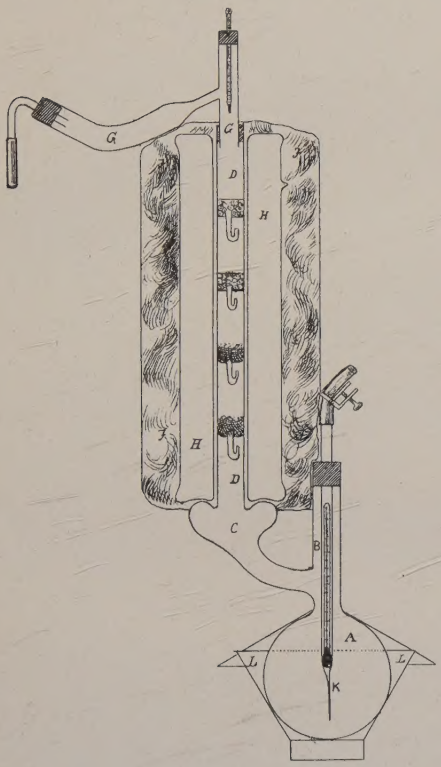
[2]) Vergl. Anschütz: Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium, Bonn 1895, S. 187. Kahlbaum: Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen, Leipzig 1885, S. 71.

Der Apparat wirkt im wesentlichen wie ein verkürztes Barometer. Wird der Druck durch die Pumpe unter das gewünschte Maß erniedrigt, so verschließt das Quecksilber die untere Öffnung des engen Glasrohres und wird so hoch in dasselbe steigen, bis der Druckunterschied ausgeglichen ist. Der Druck im Destilliergefäß würde dann konstant bleiben, wenn nicht durch die Kapillare und eventuelle Undichtigkeiten Luft eintreten würde. Da dies aber der Fall ist, sinkt das Quecksilber in der äusseren Röhre, das aus dem engen Röhrchen fällt zurück und das Spiel beginnt von neuem.



Bei meinem Apparat ist die Oberfläche des einen Schenkels sehr gering im Vergleich zu dem erweiterten Gefäß des anderen (etwa ein Sechzentel). Infolgedessen wird der Apparat schon auf ganz geringe Druckdifferenzen reagieren. Durch Versuch konnte ich feststellen, daß die Druckschwankungen im Destilliergefäß bei größeren Apparaten bezw. bei Anwendung eines sogenannten Vakuumreservoirs nur noch 0,05—0,10 mm betragen.

Vorrichtung zur Destillation hochsiedender Öle im luftverdünnten Raum.



Die Einrichtung dieses Apparates läßt sich aus nebenstehender Abbildung ersehen. Der Hals *B* dient zum Füllen und Entleeren des Kolbens *A*, sowie zum Einsetzen der Kapillare. Der lange Hals *D* dient als Destillationsaufsatz. Er enthält mit Glasperlen gefüllte Drahteinsätze mit U förmig gebogenen Röhrchen. (Young'sches und Hempel'sches Prinzip.)

Der Mantel *H* ist vollständig evakuiert und mit einer Watteschicht umgeben. Er sitzt auf der Erweiterung *C* auf; zweckmäßigerweise wird ein Ring aus Asbestpappe dazwischen gelegt. Zur Vermeidung von Wärmeverlust durch Strahlung dienen blanke Messingbleche, die zwischen Kolbenhals und Mantel und zwischen Mantel und Watteschicht angebracht sind. Die Vorlage *G* ist mittels Kork, der sich in so dünner Schicht auch bei 320° noch brauchbar erwies, eingesetzt.

L ist ein Luftbad.